

Untersuchung temperaturgetriebener Transportprozesse mittels kolloidaler Markerteilchen

**Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung**

vorgelegt von

Michael Orlishausen

geboren am 21. Februar 1988

in Lichtenfels

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Werner Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Matthias Weiss

Tag der Einreichung: 07.12.2017
Tag des Kolloquiums: 26.03.2018

Abstract

Temperature gradients lead to non equilibrium states which manifest in a multitude of transport phenomena. This work focuses on two distinct effects in binary solutions. One of those, the Ludwig-Soret effect, which is also known as thermodiffusion, describes the mass transport driven by a temperature gradient. The other is Marangoni-convection, which occurs, when surface tension also shows a spatial variation due to a local temperature difference.

On the experimental side, all of the research discussed in this has in common that, through the use of colloidal tracer particles of radii between $0.1\text{ }\mu\text{m}$ and $1.0\text{ }\mu\text{m}$, the means of light microscopy can be used for visualization. As thermodiffusion is a rather weak effect in many systems, very high temperature gradients are required for it to become prominent. Those can be created by using the surface plasmon resonance of metallic nanoparticles, in this case gold, for photothermal heating. Due to the small size of these particles, they can be approximated as point like heat sources, which create a temperature field that is proportional to the reciprocal distance r^{-1} . The temperature gradients at the surface of such particles can reach values of up to $1 \times 10^9\text{ K/m}$. Experimental findings are complemented by mostly qualitative numerical simulations. Binary systems comprise solutions of polystyrene (PS) in toluene and poly-(N)-isopropylacrylamid (PNIPAM) in water as well as ethanol in water. In case of the polymer systems, a distinction between diluted solutions and entangled transient networks is made.

In an introductory chapter the physical foundations of this work are presented. Aside from thermodiffusion of binary solutions, the focus is on the physics of polymers, the surface plasmon resonance of metallic nanoparticles and on the diffusion and thermodiffusion of both. Moreover, the formation of temperature gradients due to evaporation at interfaces and the resulting convection are addressed.

The following chapter involves an analytic and numerical discussion of the extended diffusion equation in order to show how the Soret-driven thermophoretic network displacement in an entangled polymer solution evolves in time. This then leads to an approximated analytic approach for a description of the experimental data.

In the first chapter focused on experimental results, the observations for highly entangled networks of polystyrene in toluene are presented. This includes testing both the validity of the approximated analytic approach by comparison with measured data and the laser power dependence of the thermophoretic displacement. Further investigations consider how an ongoing dilution of polystyrene influences the system response to a rapid heating of a point-like heat source. A central point of discussion is the locally increased mobility of embedded tracer particles due to a concentration depletion of the polymer.

Additionally, the system of PNIPAM in aqueous solution, which is a more complex one due to a miscibility gap at $32\text{ }^\circ\text{C}$, is examined. As an introductory part, the influences of

heating power, heating time and different heating sequences on the local demixing in a temperature gradient are characterized for samples of low molecular weight. Highspeed measurements are used to clarify how tracer particles visualize the change in network topology during the demixing process in the two phase region. At the end of that chapter, the thermophoretic network displacement in an entangled solution of PNIPAM in water is compared to that of polystyrene in toluene.

The last chapter shows mainly numerical solutions which aim at reproducing experimental results for binary fluids in microchannel structures and therefore support the understanding of the observed phenomena. Specifically, this targets distinct particle depletion areas, which occur at the interfaces of a solution of ethanol and water and its gaseous phase. They are a result of Marangoni-convection rolls in the fluid and form as tracer particles are displaced from occupied streamlines, which pass the meniscus closer than one particle radius. Based on finite element simulations of the Navier-Stokes equation, a reproduction of the critical streamlines between particle depletion and accumulation is achieved. Using those results, the calculated flow field is used in Langevin simulations to evaluate and show the influence of diffusion on the amplification of the depletion mechanism.

Kurzdarstellung

Temperaturgradienten führen zu Nichtgleichgewichtszuständen, aus denen vielfältige Transportphänomene hervorgehen. Diese Arbeit befasst sich mit zwei ausgewählten Effekten in binären Lösungen. Zum einen mit dem auch als Thermodiffusion bekannten Ludwig-Soret Effekt, der den Stofftransport aufgrund eines Temperaturgradienten beschreibt. Zum anderen mit der als Marangoni-Konvektion bekannten Strömung, die dann auftritt, wenn die Oberflächenspannung an Grenzflächen aufgrund einer ortsabhängigen Temperatur ebenfalls räumlich variiert.

Experimentell ist allen hier diskutierten Untersuchungen gemein, dass durch die Benutzung von kolloidalen Markerteilchen mit Radien zwischen $0.1\ \mu\text{m}$ und $1.0\ \mu\text{m}$ lichtmikroskopische Techniken zur Visualisierung dieser Effekte genutzt werden können. Da die Thermodiffusion in vielen Systemen ein Effekt relativ kleiner Amplitude ist, sind zur Sichtbarmachung sehr hohe Temperaturgradienten erforderlich. Diese werden dadurch erzeugt, dass die Oberflächenplasmonenresonanz metallischer Markerteilchen, hier Gold, zur photothermischen Erhitzung genutzt werden kann. Aufgrund der geringen Größe dieser Teilchen sind sie näherungsweise als Punktheizquellen anzusehen, die ein zum inversen Abstand r^{-1} proportionales Temperaturfeld erzeugen. Die Temperaturgradienten nahe an der Teilchenoberfläche können dabei Werte von $1 \times 10^9\ \text{K/m}$ erreichen. Ergänzt werden die experimentellen Erkenntnisse durch hauptsächlich qualitative numerische Simulationen. Die Auswahl der binären Lösungen umfasst die Polymerlösungen Polystyrol (PS) in Toluol und Poly-(N)-isopropylacrylamid (PNIPAM) in Wasser, sowie die Lösung von Ethanol in Wasser. Für die Polymersysteme wird zwischen verdünnten Lösungen und verschlauften transienten Netzwerken unterschieden.

In einem einführenden Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit beruht, dargelegt. Neben der Thermodiffusion zweikomponentiger Lösungen liegt der Fokus dabei auf der Physik von Polymeren, der Oberflächenplasmonenresonanz von metallischen Nanopartikeln, sowie den Diffusions- und Thermodiffusionseigenschaften dieser beiden Stoffklassen. Zudem wird die Entstehung von Temperaturgradienten durch Verdampfung an Grenzflächen und die daraus resultierende Konvektion thematisiert.

Im darauf folgenden Kapitel wird eine analytische und numerische Diskussion der erweiterten Diffusionsgleichung durchgeführt, um darzulegen, wie sich die durch den Soret-Effekt entstehende thermophoretische Netzwerkverschiebung in einem verschlauften Polymernetzwerk zeitlich aufbaut. Daraus geht ein genäherter analytischer Ansatz zur Beschreibung der experimentellen Daten hervor.

Innerhalb des ersten Kapitels mit experimentellem Fokus werden hauptsächlich Beobachtungen in hochverschlauften Netzwerken von Polystyrol in Toluol vorgestellt. Dabei wird die Validität des erarbeiteten analytischen Modells an Messdaten erprobt und die Ab-

hängigkeit der thermophoretischen Verschiebung von der eingestellten Laserleistung untersucht. Weitere Untersuchungen befassen sich damit, wie sich eine zunehmende Verdünnung des Polystyrols auf die Systemantwort auf ein rapides, punktförmiges Heizen auswirkt. Zentral werden dabei die Ergebnisse einer lokal erhöhten Mobilisierung von eingebetteten Markerteilchen in Folge der Konzentrationsverarmung des Polymers diskutiert.

Weiterführend wird dann das, aufgrund einer Mischungslücke bei Überschreiten von 32 °C, komplexere System von PNIPAM in wässriger Lösung untersucht. Dabei wird einführend charakterisiert, wie sich eine lokale Entmischung in einem Temperaturgradienten abhängig von Heizzeit, Heizleistung, sowie verschiedener Heizsequenzen in Proben von geringem Molekulargewicht ausbildet. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen werden verwendet, um zu verdeutlichen, wie Markerteilchen die Veränderung der Netzwerktopologie innerhalb des entmischenden Bereiches vor Ausprägung des Phasenübergangs abbilden. Anschließend wird die thermophoretische Netzwerkverschiebung in einer verschlauften Lösung auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu Polystyrol in Toluol hin untersucht.

Im letzten Kapitel werden numerische Simulationen vorgestellt, deren Ziel es ist, experimentelle Beobachtungen von binären Flüssigkeiten in Mikrokanälen nachzubilden, und somit zu deren Verständnis beizutragen. Konkret handelt es sich dabei um das Entstehen von klar definierten Teilchenverarmungszonen, die an Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Gasphase in Mischungen von Ethanol und Wasser auftreten. Sie sind eine Folge von Marangoni-Konvektionsrollen in der Flüssigkeit und bilden sich aus, weil Teilchen von Stromlinien verdrängt werden, die den Meniskus näher als einen Teilchenradius passieren. Aus Finite-Elemente-Simulationen der Navier-Stokes-Gleichung geht die Reproduktion der kritischen Stromlinie zwischen Verarmungszone und dem Bereich der Aufkonzentration der Teilchen hervor. Weiterführend wird, basierend auf Langevin-Simulationen, der Einfluss der Diffusion modelliert und präsentiert, inwieweit diese den Separationsmechanismus zusätzlich verstärkt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Kurzdarstellung	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Transportphänomene in Flüssigkeiten und Thermodiffusion	5
2.2 Polymere	7
2.2.1 Grundlagen	7
2.2.2 Polymerdynamik und Verschlaufung	9
2.2.3 Flory-Huggins und Flory-Rehner Theorie	13
2.2.4 Diffusion von Polymeren	13
2.2.5 Thermodiffusion	15
2.2.6 Polymere mit unterer kritischer Lösungsmitteltemperatur	15
2.3 Mikro- und Nanopartikel	17
2.3.1 Oberflächenplasmonenresonanz	17
2.3.2 Temperaturfelder um absorbierende Nanopartikel	21
2.3.3 Diffusion	22
2.3.4 Thermodiffusion	23
2.4 Thermophoretische Netzwerkverschiebung	24
2.5 Temperaturgradienten an Grenzflächen zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen	26
3 Probenherstellung sowie experimentelle und numerische Methoden	29
3.1 Probenherstellung	29
3.2 Nanopartikel	30
3.3 Optische Mikroskopie	30
3.3.1 Methodik	30
3.3.2 Aufbau	33
3.3.3 Probenpräparation	35
3.4 Trübungsmessung	38

3.5	Dynamische Lichtstreuung	39
3.5.1	Methodik	39
3.5.2	Aufbau	39
3.6	Finite-Elemente-Methode	40
3.7	Positions- und Geschwindigkeitsbestimmung von Nanopartikeln	41
4	Zeitabhängige radiale Temperatur- und Konzentrationsfelder	45
4.1	Grundlagen	45
4.1.1	Zeitabhängigkeit des Temperaturfeldes	46
4.1.2	Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten . .	47
4.2	Ideale unendliche Geometrie	49
4.2.1	Stromgleichung mit vernachlässigter Massendiffusion	49
4.2.2	Analytische Näherung des Konzentrationsfeldes	50
4.2.3	Verschiebungsfelder	54
4.2.4	Numerische Lösung	56
4.3	Ideale endliche Geometrie	58
4.4	Reale endliche Geometrie	62
4.5	Folgerungen für experimentell zugängliche Parameter	67
4.6	Fazit	69
5	Thermophoretische Verschiebung in Polystyrol und Toluol	71
5.1	Thermophoretische Verschiebung in verschlauften, hochmolekularen Lösungen	72
5.2	Mobilitätserhöhung in hochmolekularen Lösungen nahe der Überlapp- konzentration	79
5.3	Molekulargewichtsabhängigkeit, niedermolekulare Lösungen	85
5.4	Fazit	87
6	PNIPAM und Wasser	89
6.1	Messung des Phasenübergangs	89
6.2	Phasenseparation und Konvektion im verdünnten niedermolekularen Bereich	90
6.3	Phasenseparation und Konvektion im höher konzentrierten niedermoleku- laren Bereich	94
6.3.1	Leistungsabhängiges Wachstum	95
6.3.2	Zeitabhängiges Wachstum	98
6.3.3	Wachstumsschalen	103
6.3.4	Analyse der lokalen Dynamik mittels Hochgeschwindigkeitsauf- nahmen	107
6.3.5	Relaxation	108
6.4	Effekte bei sehr großer Konzentration	110
6.5	Thermophoretische Verschiebung und Netzwerkkontraktion in hochmoleku- laren Lösungen	110
6.6	Deutung und Einordnung in die Literatur	120

7	Teilchenverarmung an Strömungen an Grenzflächen (flüssig-gasförmig)	125
7.1	Experimentelle Beobachtungen	125
7.2	Finite-Elemente-Simulation von Strömungen in Mikrokanälen	129
7.3	Langevin Simulation von Mikropartikeln in einem gegebenen Strömungsfeld	133
7.4	Ausblick auf Simulationen komplexerer Strömungen	141
8	Zusammenfassung und Ausblick	145
	Anhang	149
A	Erweiterter Ausblick	151
A.1	PNIPAM, Lutidin und Wasser	153
A.2	PMMA, Ethanol und Wasser	155
B	Programme und Skripte	159
B.1	Numerische Berechnung von Verschiebungsfeldern	159
B.2	Auswertung Verschiebungsfelder	160
B.3	Zeitabhängige Diffusion	163
B.4	Simulationen in Mikrokanälen	164
B.4.1	Simulation eines Strömungsfeldes	164
B.4.2	Teilchensimulation in gegebenem Strömungsfeld	166
C	Ordnerstruktur Daten	171
C.1	Zu Kapitel 5	171
C.2	Zu Kapitel 6	171
C.3	Zu Kapitel 7	172
D	Genauigkeit der Positionsbestimmung von Nanopartikeln	175
	Literaturverzeichnis	177
	Eigene Publikationen	191
	Danksagung	193

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verdünnte und halbverdünnte Polymerlösungen	9
2.2	Veranschaulichung des Reptationsmodells	11
2.3	Veranschaulichung des Oberflächenplasmonenresonanz in metallischen Nanopartikeln	18
2.4	Gemessenes Absorptionsspektrum kommerzieller Goldkolloidsuspensionen	19
2.5	Thermophoretische Netzwerkverschiebung nach Schwaiger	25
3.1	Versuchsaufbau des Mikroskopaufbaus (außer Fluoreszenz) mit Lasereinkopplung	33
3.2	Temperierbarer Probenhalter	35
3.3	Probenpräparation (Mikroskop)	36
3.4	Versuchsprinzip Trübungsmessung	38
3.5	Positionsecho bei der Wahl zu großer Fitbereiche	43
4.1	Zeitabhängiger Zusatzterm des Konzentrationsfeldes nach Gleichung 4.10	47
4.2	Vergleich zwischen den Lösung für die absorbierende Sphäre (Gleichung 4.35) und der Lösung der exakten Lösung der Differentialgleichung (Gleichung 4.28)	51
4.3	Analytisch vorhergesagtes Verschiebungsfeld für verschiedene Zeiten .	57
4.4	Vergleich zwischen numerischer und analytischer Trajektorie	58
4.5	Numerische Lösung für die DGL des Verschiebungsfeldes für verschiedene Zeiten	59
4.6	Numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes 1	61
4.7	Numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes 2	62
4.8	Geometrie und Mesh einer vereinfachten Küvette	63
4.9	Reale Temperaturfelder für verschiedene Küvettendimensionen	64
4.10	Isothermen in einer vereinfachten Küvette 1	65
4.11	Isothermen in einer vereinfachten Küvette 2	65
4.12	Geometrie und Mesh einer <i>Hellma QS106</i> Küvette	66
4.13	Reale radiale Temperaturfelder für verschiedene Küvettenmaterialien . .	66
4.14	Reale Temperaturfelder für verschiedene Küvettenmaterialien (z-Richtung)	67
5.1	Experimentell sichtbare thermophoretische Netzwerkverschiebung . . .	73
5.2	Verschiebungsfelder für mehrere Zeiten	74
5.3	Verschiebungsfelder für mehrere Zeiten in farbkodierter Darstellung . .	74
5.4	Verschiebungsfelder für verschiedene Laserleistungen	76
5.5	Fitparameter Λ für verschiedene Leistungen und Messreihen	77
5.6	Verschiebungstrajektorie mit einem Objektiv 60-facher Vergrößerung .	78

5.7	Mobilitätserhöhung von Nanopartikeln in PS/Toluol	80
5.8	Abstandstrajektorien mehrerer Teilchen mit zeitabhängiger Diffusion . .	81
5.9	Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten mehrerer Teilchen	82
5.10	Relative Vergrößerung der Diffusionskoeffizienten	83
5.11	Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten und Abstände zweier Teilchen . .	84
5.12	Verschiebungstrajektorien in kurzkettigen, konzentrierten Lösungen . .	86
5.13	Verschiebungstrajektorie in kurzkettiger, konzentrierter Lösung (modifiziert)	86
6.1	Phasendiagramme verwendeter Proben PNIPAM/Wasser	90
6.2	Punktförmiges Heizen einer niedrig konzentrierten Probe PNIPAM/Wasser	91
6.3	Teilchentrajektorien in niedrig konzentriertem PNIPAM/Wasser	94
6.4	Leistungsabhängige Radien des Zweiphasengebietes	96
6.5	Bildreihe des leistungsabhängigen Wachstums	97
6.6	Zeitabhängiges Wachstum von PNIPAM in wässriger Lösung bei sprung- hafter Erhöhung der Laserleistung	99
6.7	Zeitliche Verzögerung des Phasenübergangs von PNIPAM in wässriger Lösung	100
6.8	Zeitabhängiges Wachstum (ausgewertet)	102
6.9	Wachstumsschale bei mehrfacher Erhöhung der Laserleistung	103
6.10	Modell zur Verarmung am Aggregatrand in Form einer Soret-Barriere .	105
6.11	Zyklisches Umschalten der Laserleistung	106
6.12	Auswertung der Verschiebung von Goldkolloiden im Zweiphasengebiet kurz nach Beginn des Heizprozesses	108
6.13	Relaxation eines lokalen Polymeraggregats und darin eingebetteter Mark- erteilchen	109
6.14	Wässrige Lösung von PNIPAM in hoher Konzentration	111
6.15	Messreihe mit langkettigem PNIPAM	112
6.16	Zeitabhängige Trajektorien mit langkettigem PNIPAM	113
6.17	Verschiebungsfeld für PNIPAM in Wasser	115
6.18	Approximierte relative Dichte von Polymerketten im Verschiebungsfeld	116
6.19	Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von langkettigem PNIPAM in Wasser	118
6.20	Verschiebungstrajektorien für langkettiges PNIPAM, 27 °C	119
6.21	Verschiebungstrajektorien für langkettiges PNIPAM, 30 °C	120
6.22	Modell eines verschlachten PNIPAM-Netzwerkes im Temperaturgradienten	121
7.1	Experimentell verwendete Mikrokanalstrukturen	126
7.2	Auszug beobachteter Stromlinienzustände in Mikrokanalstrukturen . . .	127
7.3	Teilchenverarmung in Mikrokanälen	128
7.4	Modell zur Entstehung von Teilchenverarmungszonen	129
7.5	Vergleich von Simulation und Experiment im Kanalarm	131
7.6	Vergleich von Simulation und Experiment im Reservoir	132
7.7	Verwendete Randbedingungen für die Geschwindigkeit am Meniskus .	133
7.8	Einfluss abweichender Geschwindigkeitsfelder auf das Strömungsfeld .	134

7.9	Messaufnahmen mit verschiedenen Teilchendurchmessern.	135
7.10	Ratscheneffekt durch Teilchendiffusion	136
7.11	Vergleich zwischen Umlaufzeit, effektiver Umlaufzeit und Diffusionszeit	138
7.12	Langevin-Simulation diffundierender Teilchen im errechneten Strömungsfeld	139
7.13	Dreidimensionale Simulationen in Mikrokanälen	143
A.1	Phasendiagramm Lutidin, Wasser PNIPAM 1	154
A.2	Phasendiagramm Lutidin, Wasser PNIPAM 2	155
A.3	Brechungsindex PMMA, Ethanol und Wasser 1	156
A.4	Brechungsindex PMMA, Ethanol und Wasser 2	157

Tabellenverzeichnis

2.1	Literaturwerte für kritische Temperaturen von PNIPAM (aus den Abbildungen der entsprechenden Publikationen abgeschätzt)	16
2.2	Absorptionsmaxima von kommerziellen Goldkolloiden unterschiedlicher Durchmesser. Daten entnommen aus Abbildung 2.4	19
3.1	In Experimenten verwendete Substanzen und deren Hersteller und Lieferanten	29
6.1	Fitparameter zu Abbildung 6.8	101

Abkürzungsverzeichnis

α	Polarisierbarkeit
a	Durchmesser einer Röhre im Röhrenmodell, auch: Fitparameter
ΔA	Flächenänderung
b	Kuhn-Länge
c	Konzentration (Massenbruch)
c^*	Überlappkonzentration
c^{**}	Übergangskonzentration zum konzentrierten Bereich
c_p	spezifische Wärmekapazität
C_{ext}	Extinktionsquerschnitt
C_{str}	Streuquerschnitt
D	Massendiffusionskoeffizient
D_F	Dufour-Koeffizient
D_T	Thermodiffusionskoeffizient
D_c	kritischer Diffusionskoeffizient
D_{th}	thermische Diffusivität
D_h	Kanaldurchmesser
DEB	Deborah-Zahl
ϵ	Dielektrizitätskonstante
$\text{erfc}(x)$	konjugierte Fehlerfunktion
ϕ	Konzentration als Volumenbruch
Φ	Fitparameter
ΔF_{mix}	Mischungsenthalpie
ΔF_{el}	Elastische Komponente der freien Energie
Δ_T	Universeller Parameter
$g_1(t)$	Feldautokorrelationsfunktion
J_i	Massenfluss der i -ten Komponente
J_Q	Wärmefluss
k_B	Boltzmann-Konstante
κ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
Λ	Fitparameter
L_{ij}	Onsager-Koeffizienten
M	Molekulargewicht eines Polymers
M_{mon}	Molekulargewicht eines Monomers
M_n	Zahlenbruch des Molekulargewichts
M_w	Massenbruch des Molekulargewichts

Abkürzungsverzeichnis

ν	Flory-Exponent
μ	chemisches Potential
η	Viskosität, auch: Mesh-Güteparameter
$[\eta]$	Intrinsische Viskosität
n_i	relative Häufigkeit von Polymerketten eines Molekulargewichts
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
ψ_n, ξ_n	Riccati-Bessel Funktionen
P	absorbierte Laserleistung
P_{Laser}	applizierte Laserleistung
PDI	Polydispersitätsindex
r	radialer Abstand
$\langle \Delta r^2 \rangle$	Mittleres Verschiebungsquadrat
\vec{q}	Streuvektor
Q	Wärmestrom
$Q(\vec{r}, t)$	allgemeiner Zusatzterm im zweiten Fickschen Gesetz
R_F	Flory-Radius
R_m	Gaskonstante
$\Delta R(t)$	Thermophoretische Netzwerkverschiebung
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
$s(t)$	Stromlinienabstand
$S(\vec{q}, t)$	intermediäre Streufunktion
T	Temperatur
T_g	Glastemperatur
T_c	Parametrisierung (T -Abhängigkeit der Oberflächenspannung)
T_0	Reservoirtemperatur
T_b	binodale Phasenübergangstemperatur
τ_R	Rouse-Relaxationszeit, in Kapitel 7: charakteristische Diffusionszeit für Radius R
τ_Z	Zimm-Relaxationszeit
τ_E	Entschlaufungszeit
τ_D	Diffusionszeit
τ_{eff}	effektive Diffusionszeit
$\overline{\tau'}$	zäher Spannungstensor
v, \vec{v}	Geschwindigkeit
v_D	thermophoretische Driftgeschwindigkeit
V	Volumen
w_0, w_x, w_y	Strahldurchmesser
w	Kanaldurchmesser
ΔW	Arbeit
x, y, z	Kartesische Ortskoordinaten
χ	Flory-Huggins-Parameter

1 Einleitung

Auf kontinentalen Längenskalen sind physikalische Modelle unter Betrachtung eines thermodynamischen Gleichgewichts nicht sinnvoll. Ein Blick in den Wetterbericht genügt um herauszufinden, dass die Temperatur eine ortsempfindliche Alltagsgröße ist. Obwohl die regionalen natürlichen Schwankungen dabei gegenüber den Temperaturen, die beispielsweise in Sternen herrschen, verschwindend gering erscheinen, ist das biologische Leben auf einem Planeten maßgeblich durch sie geprägt. Dadurch, dass die mittleren bodennahen Temperaturen zwischen Äquator und geographischen Polen um etwa 50 °C variieren, entstehen Temperaturgradienten, die zusammen mit der Coriolis-Kraft hauptverantwortlich für die atmosphärische Zirkulation und somit auch für zahlreiche Wetterphänomene sind.

Im Gegensatz dazu sind die mikroskopischen Einflüsse von Temperaturgradienten zumeist weitaus subtiler wahrzunehmen. Wichtige Erscheinungsformen sind dabei unter den Begriffen Thermodiffusion und Thermophorese kategorisiert. Die Entdeckung des Phänomens der Thermodiffusion geht historisch auf Carl Ludwig[1] und Charles Soret[2] zurück und seine Beschreibung ist in Flüssigkeiten und weicher Materie bis heute trotz vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten auf phänomenologische Ansätze limitiert. Lediglich einige Teilaspekte, wie der Isotopeneffekt, sind relativ gut verstanden. In Gasen[3] und Festkörper[4] sind dagegen mikroskopische Theorien vorhanden.

Obwohl die Amplitude dieses nach den Entdeckern als Ludwig-Soret-Effekt bezeichneten Massenstroms aufgrund eines Temperaturgradienten in der Regel relativ gering ist, sind die Einflüsse allgegenwärtig. Sie reichen vom Verständnis der Struktur hochgradig multinärer Fluidreservoirs, wie Öllagerstätten[5], bis hin zu Modellen zur Beschreibung der molekularen Evolution[6]. Als Beispiele für die kommerzielle Nutzung sind thermische Fallen für DNS-Replikation[7] (*NanoTemper*), sowie die thermische Feldflussfraktionierung[8] zu nennen. Eine Aufarbeitung des aktuellen Wissensstandes findet sich in Referenz[9].

Darin wird unter anderem darauf verwiesen, dass für binäre Lösungen zwar auf eine breite Zahl von erfolgreichen Experimenten und phänomenologischen Modellen zurückgeblieben werden kann, aber bereits mit einer zusätzlichen Komponente nur noch eine sehr schmale Bandbreite an Wissen vorhanden ist. Um dies zu beheben arbeitet eine internationale Allianz aus zahlreichen Forschungsgruppen im Rahmen des DCMIX-Projektes an der Erforschung und Evaluierung ternärer Benchmark-Systeme, wie z.B. dem *Fontainebleau Benchmark*, unter Mikrogravitation auf der Internationalen Raumstation ISS. Ziel war und ist es, für einen vorher bestimmten Satz an Modellsystemen zuverlässige experimentelle Daten zu gewinnen, anhand derer die Gültigkeit von Bodenexperimenten zertifiziert werden kann. Aufgrund des bisherigen Erfolges[10–12] soll dieses Projekt fortgeführt, und in Zukunft durch weitere Mikrogravitationsuntersuchungen an temperaturinduzierten Nichtgleichgewichtsfuktuationen im Rahmen des *Giant Fluctuations* Projektes (ehemals

NEUF-DIX) ergänzt werden[13].

Die zunehmende Aufmerksamkeit, die der Erforschung thermodiffusiver Prozesse gewidmet wird, erinnert an die späte Etablierung der Polymerphysik im allgemeinen Kanon der Naturwissenschaften. Diese wurde erst in der Mitte des letzten Jahrhunderts durch die Leistungen von Wegbereitern wie Paul Flory und Piere-Gilles de Gennes von der Molekülphysik abgegrenzt als eigenständiger Teilbereich akzeptiert. Durch die erst vor einigen Jahrzehnten begonnene Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet bleiben auch gegenwärtlich noch viele zentrale Fragen unvollständig beantwortet[14]. Insbesondere entziehen sich die Eigenschaften und die Dynamik von Polyelektrolyten nachwievor befriedigender und vollumfänglicher Erklärungen. Auch die Thermodiffusion von Polymeren ist geprägt von empirischen Beziehungen, für die sich die dazugehörigen Modelle noch in einem Entwicklungsstadium befinden oder Schauplatz kritischer Debatten sind. Ein Beispiel dafür ist die Frage, ob Polymere hinsichtlich der Thermodiffusion als durchströmt oder undurchströmt angesehen werden können, und die hydrodynamische Wechselwirkung vernachlässigt werden kann[15].

Zur Untersuchung von verschlungenen makromolekularen Netzwerken werden gerade im biologischen Bereich Nanopartikel eingesetzt, durch die unter Verwendung von optischen Pinzetten sehr gezielt Kräfte in der Größenordnung von Piconewton auf mikroskopischer Längenskala appliziert werden können[16]. Neben dieser, als Mikrorheologie bekannten Methode, finden kolloidale Teilchen mit Durchmessern bis in den dreistelligen Nanometerbereich auch in zahlreichen anderen Experimenten Anwendung. Vor allem metallische Nanopartikel erfuhren seit den ersten Erkenntnissen[17] bezüglich ihres, im Vergleich zu den entsprechenden *bulk*-Substanzen stark abweichenden Absorptionsverhaltens, eine stetig wachsende Aufmerksamkeit. Ein Grund hierfür ist die Möglichkeit, durch Variation von Form und Größe das Absorptionsverhalten ohne weitere chemische Veränderungen auf deren Oberfläche zu steuern. Neben metallischen Teilchen sind vor allem Nano- und Mikropartikel aus Kunststoffen durch ihre flexible Anwendbarkeit verbreitet. Durch die Vielfältigkeit möglicher Modifikationen aufgrund ihrer reaktiven Oberflächen können sie als Ausgangspunkt genutzt werden, um medikamentöse Wirkstoffe zu transportieren[18] oder magnetische[19] und fluoreszierende Nanopartikel zu generieren. So genannte Miniemulsionen ermöglichen die Konstruktion von Nanopartikeln aus einer nahezu beliebigen Auswahl an polymerischen Materialien[20].

Weite Bereiche der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente bedienen sich vor allem zweier zentraler Eigenschaften solcher Teilchen. Einerseits der Nutzbarkeit als punktförmige Heizquellen aufgrund der strahlungslosen Relaxation von, durch Absorption von sichtbarem Licht erzeugten, Elektron-Loch Paaren. Andererseits der Fähigkeit, gekoppelte Bewegungen des umgebenden Mediums allein durch optische Mikroskopie sichtbar machen zu können. Letzteres ist insbesondere im Bereich der Mikrofluidik, einem Bereich der aufgrund der Idee eines textitlab-on-a-chip zunehmend an Bedeutung gewinnt, ein zentrales Werkzeug zur Charakterisierung des Strömungsverhaltens.

In dieser Arbeit liegt der Fokus darauf, die hier angesprochenen Themenkomplexe zu verknüpfen, und Erkenntnisse über die Verwendung und die Dynamik von Nanopartikeln in verschlachten Polymerlösungen sowie einfachen Mikrofluidikgeometrien zu gewinnen. Dazu werden die wichtigsten Grundlagen zur Beschreibung der Diffusion

und Thermodiffusion von Polymernetzwerken und Nanopartikeln vorgestellt. Zusätzlich wird das Absorptionsverhalten metallischer Kolloide und die Marangoni-Konvektion an Oberflächen in mikroskopischen Strukturen erläutert. Es folgt ein Überblick der verwendeten experimentellen und theoretischen Methoden. Die dann vorgestellten Ergebnisse unterteilen sich in einen Teil mit theoretischem Schwerpunkt, in dem mit analytischen und numerischen Methoden eine Vorhersage für temperaturinduzierte Verschiebungsfelder in Polymernetzwerken getroffen wird. Darauf aufbauend erstreckt sich der Großteil der experimentellen Ergebnisse auf die Untersuchung eben dieser Felder in verschlauften Polymernetzwerken von Polystyrol und Toluol. Weiterführend werden analoge Untersuchungen phasenseparierenden Lösung des Polymers Poly-N-isopropylacrylamid in Wasser vorgestellt, wobei ausführlich auf die Entmischungsdynamik in radialen Temperaturgradienten eingegangen wird. Abschließend wird mittels numerischer Modellierung experimenteller Beobachtungen auf die Rolle von Diffusion bei der Teilchenseparation in grenzflächennahen Strömungsfeldern in Mikrofluidikkanälen eingegangen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden diejenigen zentralen physikalischen Grundlagen erläutert, die maßgeblich für die im späteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und Experimente sind. Primär wird dabei auf gängige Standardwerke der entsprechenden Literatur zurückgegriffen.

2.1 Transportphänomene in Flüssigkeiten und Thermodiffusion

Die Beschreibung von Transportphänomenen und -prozessen wird im Allgemeinen der linearen irreversiblen Thermodynamik, einem Unterbereich der Nichtgleichgewichtsthermodynamik zugeschrieben. Dort wird im Rahmen des Prinzips der minimalen Entropieproduktion in offenen Systemen ein entsprechend linearer Zusammenhang aus Ursache (thermodynamische Kraft) und Wirkung (resultierender Fluss) formuliert. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen Transportprozessen erster und zweiter Ordnung. Ein Prozess erster Ordnung impliziert das Vorhandensein eines Gradienten und resultierenden Flusses derselben Natur (z.B. Konzentrationsgradient und Massenfluss). Bei Prozessen zweiter Ordnung treten zusätzliche Kopplungseffekte auf. Dabei liegt eine gegenseitige Beeinflussung durch sämtliche vorhandenen thermodynamischen Kräfte vor. Man kann den Zusammenhang zwischen thermodynamischen Kräften (X_i) und Flüssen (J_k) daher über eine Kopplungsmatrix (L_{ki}) in einer phänomenologischen Gleichung der Form

$$J_i = \sum_j^N L_{ij} \cdot X_j \quad (2.1)$$

darstellen. Der strenge thermodynamische Zusammenhang dieser Kopplungen wurde erstmals im Bereich der Thermoelektrizität erkannt. Thomson[21] fand eine Verbindung zwischen den drei Koeffizienten, die den Seebeck-Effekt[22], den Thomson-Effekt[23] und den Peltier-Effekt[24] charakterisieren. Er schloss daraus, dass es sich in jedem der drei Fälle um einen Effekt identischer physikalischer Ursache und unterschiedlicher Erscheinung handelt. Es war Lars Onsager, der dadurch inspiriert die grundlegende thermodynamische Theorie dieser Kopplungseffekte ausarbeitete und dementsprechend namensgebend für die Elemente der Matrix L_{ki} , die Onsager-Koeffizienten, wurde. Diese Theorie wird im Folgenden in Anlehnung an die Ausführungen durch De Groot und Mazur[25] und die Aufarbeitung von Hartung[26] erläutert.

2 Grundlagen

Die Summe der Produkte aller Flüsse und Kräfte entspricht der Gesamtentropieproduktion

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j, \quad (2.2)$$

die aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik[27] für reversible Prozesse positiv sein muss. Als Konsequenz dieser Forderung ergeben sich für die Onsager-Koeffizienten[25]:

$$L_{ij} + L_{ji} > 0 \quad (2.3)$$

$$L_{ii} L_{jj} \geq \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2 \quad (2.4)$$

In einem abgeschlossenen System aus N Komponenten muss der Gesamtstrom der einzelnen Diffusionsströme \vec{J}_k verschwinden. Aus

$$0 = \sum_k^N \vec{J}_k \quad (2.5)$$

folgt unter anderem sofort, dass nur $N - 1$ voneinander unabhängige Ströme existieren. Es kann gezeigt werden, dass in einem isotropen System phänomenologische Gleichungen für den Wärmefluss \vec{J}_Q und die Diffusionsströme der i -ten Komponente \vec{J}_i in der Form

$$\vec{J}_Q = -L_{QQ} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_k^{N-1} L_{Qk} \frac{[\nabla (\mu_k - \mu_N)]_T - \vec{F}_k + \vec{F}_N}{T} \quad (2.6)$$

und

$$\vec{J}_i = -L_{iQ} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_k^{N-1} L_{ik} \frac{[\nabla (\mu_k - \mu_N)]_T - \vec{F}_k + \vec{F}_N}{T} \quad (2.7)$$

aufgestellt werden können. Dabei sind die chemischen Potentiale mit μ_k , und mögliche externe Kräfte mit \vec{F}_k und \vec{F}_N gekennzeichnet. Im Fall eines binären Systems aus zwei Komponenten und verschwindenden äußeren Kräften reduzieren sich diese N Gleichungen (Ein Wärmestrom, $N - 1$ Massenströme) zu zwei Arbeitsgleichungen der Form

$$\vec{J}_Q = -L_{QQ} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{Q1} \frac{[\nabla (\mu_1 - \mu_2)]_T}{T} \quad (2.8)$$

und

$$\vec{J}_1 = -L_{1Q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{[\nabla (\mu_1 - \mu_2)]_T}{T}. \quad (2.9)$$

Dabei steht der Index Q für den Wärmestrom, der Index i für den Massenstrom der i -ten Komponente. Mit der von Onsager[28, 28] gezeigten Reziprozitätsbeziehung,

$$L_{1Q} = L_{Q1}, \quad (2.10)$$

sowie der Gibbs-Duhem Relation und der Bedingung eines mechanischen Gleichgewichtes gilt dann:

$$\vec{J}_Q = -L_{QQ} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{Q1} \frac{(\nabla \mu_1)_{p,T}}{c_2 T} \quad (2.11)$$

$$\vec{J}_1 = -L_{1Q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{(\nabla \mu_1)_{p,T}}{c_2 T} \quad (2.12)$$

Es folgen daraus durch entsprechende Definitionen [25, 26] die gängigen Gleichungen:

$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T - \rho c \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} T D_F \nabla c \quad (2.13)$$

$$\vec{J} = -\rho D \nabla c - \rho c (1 - c) D_T \nabla T \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 wird auch als erweiterte Diffusionsgleichung bezeichnet. Dabei sind die Amplituden des Thermodiffusionskoeffizienten D_T und Dufourkoeffizienten D_F aufgrund der Reziprozitätsbeziehungen identisch. Der Dufour-Effekt, der einen Wärmestrom aufgrund eines Konzentrationsgradienten beschreibt, ist in Flüssigkeiten aufgrund deren hoher Wärmeleitfähigkeit κ vernachlässigbar klein. Weiterhin bezeichnet ρ die Dichte der binären Lösung, c den Massenbruch der unabhängigen Komponente und D den Diffusionskoeffizienten derselben.

Für κ , D , D_T und D_F gilt, dass sie mit den Onsager-Koeffizienten zusammen hängen und aus diesen abgeleitet werden können. Eine Auflistung der Zusammenhänge findet sich in Referenz [26] (Seite 26).

2.2 Polymere

Unter Polymeren versteht man langkettige Makromoleküle sich wiederholender Untereinheiten, die Monomere genannt werden. Das physikalische Verhalten solcher Moleküle ist hochkomplex und nicht alle Prinzipien der Molekülphysik sind direkt anwendbar. Dieser Abschnitt dient dazu, wichtige Kernpunkte auf dem Weg vom Monomer bis zum hochverschlaufenen Netzwerk in Lösung aufzugreifen. Als Orientierung dienen dabei mehrere Standardwerke [29–33].

2.2.1 Grundlagen

Die als Homopolymer bezeichnete einfachste Form eines Makromoleküls ist eine lineare Kette aus N identischen Wiederholeinheiten mit Molekulargewicht M_{mon} . Ihr gesamtes Molekulargewicht ist somit:

$$M = N M_{\text{mon}} \quad (2.15)$$

Für sehr kurze Polymere kann es zu Abweichungen von diesem Ausdruck kommen, da die Endgruppen ein von M_{mon} abweichendes Molekulargewicht besitzen können. Solche Endgruppen sind z.B. eine unmittelbare Konsequenz aus Abbruchreaktionen, um die Kettenlänge eines Polymers zu kontrollieren. Dabei ist es praktisch unmöglich, ausschließlich Ketten identischer Länge herzustellen. Ein Maß für die Inhomogenität der Molmassenverteilung ist der Polydispersitätsindex

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}. \quad (2.16)$$

2 Grundlagen

Er entspricht dem Verhältnis aus dem Gewichtsmittel

$$M_w = \frac{\sum_i^N n_i M_i^2}{\sum_i^N n_i M_i} \quad (2.17)$$

und dem Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum_i^N n_i M_i}{\sum_i^N n_i} \quad (2.18)$$

des Molekulargewichts. Dabei ist n_i die relative Häufigkeit der Ketten mit Molekulargewicht M_i . Für aussagekräftige Experimente zur Molekulargewichtsabhängigkeit von Polymereigenschaften ist es notwendig, Proben mit einer Polydispersität in der Größenordnung von 1.01 zu verwenden.

Ein Polymer liegt als Reinsubstanz in der Regel entweder als Glas oder im semikristallinen Zustand vor, viele Untersuchungen werden aber im gelösten Zustand durchgeführt. Für die Charakterisierung der Dynamik von Polymeren in Lösung muss grundsätzlich nach der Qualität des Lösungsmittel und der Konzentration des Polymers differenziert werden. In guten Lösungsmitteln unterscheidet man drei Konzentrationsbereiche. Im verdünnten Bereich ist die durchschnittliche Entfernung zwischen zwei Polymereinheiten innerhalb der Lösung so groß, dass jede Monomereinheit, abgesehen von Lösungsmittelmolekülen, nur mit Monomereinheiten derselben Kette interagieren kann. Solche Ketten wurden von Flory mit einem *self avoiding random walk* modelliert[34]. Der Flory-Radius R_F ist eine Größe, die die Ausdehnung einer solchen Kette charakterisiert, und zeigt bei einer expandierten Kette[30] eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Form:

$$R_F = a_F N^\nu \quad (2.19)$$

Mit a_F wird dabei eine effektive Monomerlänge bezeichnet, ν ist der so genannte Flory-Exponent, für den dessen Namensgeber einen Wert von 3/5 vorhergesagt hat. Mittels der Renormierungsgruppentheorie wurde dieser später genauer berechnet und auf

$$\nu = 0.588 \quad (2.20)$$

korrigiert.

Intermolekulare Wechselwirkung zwischen Monomeren spielt dann eine Rolle, wenn die Konzentration der Makromoleküle so groß wird, dass der mittlere Abstand zwischen zwei Ketten in etwa der Ausdehnung einer isolierten Kette entspricht. Eine weitere Erhöhung der Konzentration führt dann zu netzwerkartigen Verschlaufungen und man spricht vom halbverdünnten Bereich (veranschaulicht in Abbildung 2.1). Obwohl kein scharfkantiger Übergang zwischen verdünnter und halbverdünnter Lösung zu erwarten ist, kann durch

die Definition einer Überlappkonzentration c^* ein qualitativer Anhaltspunkt festgelegt werden. Sie entspricht der Konzentration einer Einzelkette in ihrem eigenen Volumen[33]:

$$c^* \approx \frac{N}{R_F^3} = \frac{1}{a_F^3 N^{3\nu-1}} \quad (2.21)$$

Im halbverdünnten Bereich werden die so genannten Ausschlussvolumenwechselwirkun-

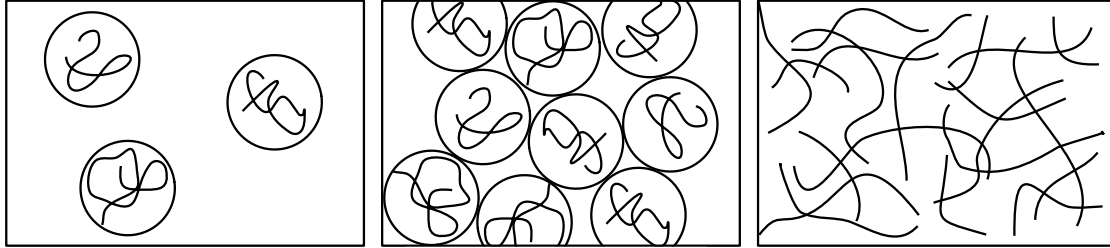


Abbildung 2.1: Verdünnte und halbverdünnte Polymerlösungen. Der Übergang zwischen verdünnten Lösungen (links), bei denen Monomere nur mit anderen Monomeren derselben Kette wechselwirken können, zu halbverdünnter Lösung (rechts) ist durch die Überlappkonzentration c^* (mittig) definiert. Darstellung angelehnt an Referenz [33].

gen zwischen Monomeren derselben Kette zunehmend durch andere Ketten abgeschirmt. Da die Kettenlänge proportional zum Molekulargewicht ist, folgt aus Gleichung 2.21 auch

$$c^* \propto \frac{1}{M^{3\nu-1}} \approx \frac{1}{M^{4/5}}. \quad (2.22)$$

Wird die Polymerkonzentration soweit erhöht, dass eine vollständige Abschirmung entsteht, verhält sich die Polymerlösung wie eine ideale Kette und es gilt:

$$R \approx bN^{1/2} \quad (2.23)$$

Dabei ist b die so genannte Kuhn-Länge, die ein Maß dafür ist, auf welcher Länge eine Kette als steif und geradlinig approximiert werden kann. Man spricht dabei von einer konzentrierten Polymerlösung und gibt die abgrenzende Konzentration in Analogie zur Überlappkonzentration als c^{**} an[29]. Die Dynamik einer konzentrierten Polymerlösung lässt sich wie die einer Polymerschmelze beschreiben.

2.2.2 Polymerdynamik und Verschlaufung

Auch bezüglich der dynamischen Eigenschaften ist bei Polymeren eine Kategorisierung nach Konzentration, Molekulargewicht und Lösungsmittelqualität notwendig. Ein wichtiges Kriterium sind dabei mögliche Verschlaufungen, die gerade die Eigenschaften von langkettigen Molekülen sehr stark beeinflussen. Unter einer Verschlaufung versteht man im Allgemeinen eine topologische Einschränkung, die aus der Tatsache folgt, dass zwei Ketten sich nicht einfach durchqueren können[29].

2 Grundlagen

Ohne derartige Verschlaufungen lassen sich die meisten Polymere in Lösung mit zwei etablierten Modellen beschreiben. Im Rouse-Modell (Index R) wird eine Polymerkette als ein System aus mit Federn verbundenen Kugeln beschrieben. Hydrodynamische Wechselwirkungen werden dabei vernachlässigt und der Reibungskoeffizient einer Polymerkette bestimmt sich allein aus den Reibungskoeffizienten der Monomereinheiten. Diese Annahme ist zum Beispiel in Polymerschmelzen aufgrund der Abschirmung der hydrodynamischen Wechselwirkungen gültig. Die Relaxationszeit τ eines Polymers ist definiert als die durchschnittliche Zeit, die eine Kette benötigt, um eine Strecke in der Größenordnung ihrer eigenen Ausdehnung zurückzulegen. Für das Rouse-Modell ergibt diese sich zu[29]

$$\tau_R \approx \frac{\eta_L b^3}{k_B T} N^2 \approx \frac{\eta_L b}{k_B T} N R^2. \quad (2.24)$$

Dabei ist η_L die Viskosität des Lösungsmittels. Dieses Ergebnis gilt für die ideale Kette mit Flory-Exponent $\nu = 0.5$, da dieses Kettenmodell genau wie das Rouse-Modell in Polymerschmelzen gültig ist.

Im Zimm-Modell (Index Z) wird die hydrodynamische Wechselwirkung, die dadurch entsteht, dass kugelförmige Monomereinheiten aufgrund von viskosem Widerstand an benachbarten Lösungsmittelmolekülen (sowie andere Monomereinheiten) ziehen, nicht vernachlässigt. Angesetzt wird sie als mit r^{-1} abfallend. Für die Relaxationszeit ergibt sich dann[29]

$$\tau_Z \approx \frac{\eta_L b^3}{k_B T} N^{3\nu} \approx \frac{\eta_L}{k_B T} R^3. \quad (2.25)$$

In verdünnter Lösung ist eine Bewegung nach dem Rouse-Modell immer langsamer als nach dem Zimm-Modell, da deren Reibungswiderstand geringer ist.

Aus beiden Modellen lassen sich zudem Vorhersagen über die intrinsische Viskosität $[\eta]$ eines Polymers treffen. Diese ist definiert als

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_L}{c} \right), \quad (2.26)$$

der Anfangssteigung mit der sich die spezifische Viskosität einer Polymerlösung der Viskosität η mit zunehmender Konzentration ändert[29].

Mit der molaren Masse einer Kuhn-Einheit, M_K , ergeben sich

$$[\eta]_R \approx \frac{b^3 N_A}{M_K} N \quad (2.27)$$

und

$$[\eta]_Z \approx \frac{b^3 N_A}{M_K} N^{3\nu-1}. \quad (2.28)$$

Dieses Potenzgesetz in der Molmassenabhängigkeit wurde bereits vor der Entwicklung dieser Modelle vorhergesagt und ist als die Mark-Houwink Gleichung

$$[\eta] = K M^a \quad (2.29)$$

bekannt. Aus der Fox-Flory Gleichung[29]

$$[\eta] = 0.425 \cdot N_A \frac{R^3}{M} \quad (2.30)$$

und deren Ableitung aus dem Zimm-Modell über

$$[\eta] \approx \frac{b^3 N_A}{M} N^{3\nu} \quad (2.31)$$

wurde außerdem gezeigt, dass für den Exponenten

$$a = 3\nu - 1 \quad (2.32)$$

gilt.

In halbverdünnten und unverschlaufen Polymerlösungen ergibt sich eine Kombination aus Rouse- und Zimm-Dynamik. Die Abschirmung der hydrodynamischen Wechselwirkung erfolgt durch benachbarte Ketten und wird mit größerer Konzentration zunehmend einflussreicher. Mit dem Erreichen des Zustandes einer Polymerschmelze gilt dann eine vollständige Abschirmung, die auch eine Abschirmung der Zimm-Dynamik bedeutet.

Die Rouse-Dynamik wird auch in verschlaufen Netzwerken angewandt, erfordert aber zusätzliche Einschränkungen. Auf Edwards geht die Idee zurück, dass sich diese

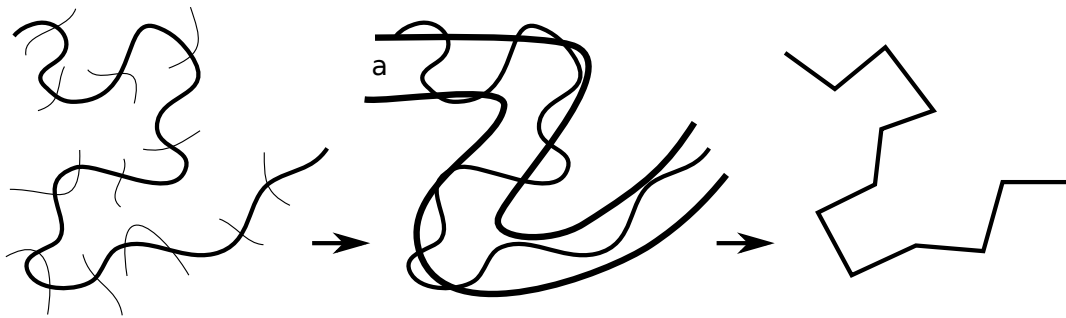


Abbildung 2.2: Veranschaulichung des Reptationsmodells. Eine Polymerkette in einem verschlaufen Netzwerk (links) wird als freie Kette in einer Röhre mit Durchmesser a (mittig) interpretiert, die von den übrigen Ketten abgegrenzt wird. Die rechte Abbildung entspricht dann ihrem primitiven Pfad. Abbildung angelehnt an Referenz [35].

Einschränkungen insoweit manifestieren, dass sich eine Kette nur durch eine Röhre bewegen kann, die von den übrigen Makromolekülen begrenzt wird[36]. Diese Vereinfachung ist in Abbildung 2.2 (mittig) dargestellt. Zusammen mit Doi entwickelte er daraus ein Modell[37, 38], das den Durchmesser a einer solchen Röhre mit

$$a \approx b N_e^{0.5}. \quad (2.33)$$

beschreibt. Dabei entspricht N_e der Zahl der Monomereinheiten in einem Verschlaufungsstrang, also derjenigen Zahl der Monomere zwischen zwei Verschlaufungen[29, 33]. Für eine Polymerkette innerhalb einer Röhre gibt der Primitivpfad den Pfad an, entlang

2 Grundlagen

dem die Energie im Potential der übrigen Ketten minimiert ist (vgl. Abbildung 2.2). Dessen durchschnittliche Konturlänge $\langle L \rangle$ lässt sich beschreiben als[29]:

$$\langle L \rangle \approx \frac{bN}{\sqrt{N_e}} \quad (2.34)$$

Sie ist damit um den Faktor $\sqrt{NN_e^{-1}}$ kürzer als die tatsächliche Konturlänge der eigentlichen Kette.

Basierend auf diesen Überlegungen beschreibt De Gennes die Dynamik in einer solchen Röhre in einer Polymerschmelze in seinem Reptationsmodell[39]. Er bedient sich zur Veranschaulichung dabei der Analogie zur Bewegung einer Schlange. Eine Schlaufe, die sich an einem Ende einer Polymerkette bildet, bewegt sich entlang deren Kontur weiter und führt am anderen Ende der Kette zu einer Erweiterung der bestehenden Röhre. In einem solchen Bild lässt sich die Relaxationszeit τ_E einer verschlauferten Kette, auch Entschlaufungszeit genannt, basierend auf der Relaxationszeit $\tau_{e,R}$ einer Kette der Länge $N = N_e$ (im Rouse-Modell, vgl. Gleichung 2.24) mit

$$\tau_E = \tau_{e,R} \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 \propto M^3 \quad (2.35)$$

beschreiben. Abweichend von dieser Vorhersage findet man im Experiment allerdings ein Verhalten von

$$\tau_E \propto M^{3.4}. \quad (2.36)$$

In Polymerlösungen ist die Verschlaufungskonzentration

$$\phi_v \approx \left(\frac{N_e(1)}{N} \right)^{3\nu-1} \quad (2.37)$$

ausschlaggebend für den den Grenzwert des Volumenbruchs, ab dem das Reptationsmodell angewandt werden muss. Dabei beschreibt $N_e(1)$ die Zahl der Kuhn Segmente, die innerhalb eines Verschlaufungsstrangs in einer Schmelze des gelösten Polymers vorliegen würden. Die Verschlaufungskonzentration ist nicht gleichzusetzen mit der Überlappkonzentration aus Gleichung 2.21. Es gibt also einen Bereich, in dem ein Polymer auch in halbverdünnter Lösung noch unverschlaucht vorliegt. Mit der Überlappkonzentration als Volumenbruch lässt sich dieser Bereich für gequollene Ketten durch

$$\frac{\phi^v}{\phi^*} \approx N_e(1)^{0.76} \quad (2.38)$$

nähern. Die experimentellen Werte aus Tabelle 9.1 in Referenz [29] lassen den Rückschluss zu, dass das Verhältnis aus Gleichung 2.38 je nach Polymer und Molekulargewicht in einer Größenordnung von 30 liegen kann. Aus dem rechnerischen Vorhandensein von überlappenden Polymerketten in Lösung kann nicht generell auf ein verschlaufes Netzwerk geschlossen werden.

2.2.3 Flory-Huggins und Flory-Rehner Theorie

In vielen Fällen ist die Lösungsmittelgüte für ein Polymer nicht unabhängig von Parametern wie der Konzentration und der Temperatur. Die klassische Behandlung einer solchen Fragestellung erfolgt im Flory-Huggins Modell[34]. Es basiert auf einem Gittermodell mit einer statistischen Verteilung der Polymersegmente. Die freie Mischungsenergie

$$\Delta F_{\text{mix}} = k_B T \left(\frac{\Phi}{N} \ln(\Phi) + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi (1 - \Phi) \right) \quad (2.39)$$

lässt eine Beschreibung des Phasenverhaltens einer Polymerlösung in Abhängigkeit der Polymerkonzentration ϕ und des Flory-Huggins-Parameters χ zu[30, 34]. Hergeleitet wird diese Formulierung aus der Betrachtung von Mischungsenthalpie und -entropie. Der Flory-Huggins Parameter,

$$\chi \cong A + \frac{B}{T}, \quad (2.40)$$

setzt sich aus einem temperaturunabhängigen entropischen Anteil A , und einem temperaturabhängigen enthalpischen Anteil B/T zusammen. Zusätzlich bietet dieser Parameter die Möglichkeit, die Flory-Huggins Theorie durch dessen Modifikation gegebenenfalls zu erweitern. Schon der Parameter A geht aus einer solchen Anpassung hervor und dient dazu, die in der Flory-Huggins-Theorie nicht berücksichtigte mögliche Volumenänderung bei Mischung zu korrigieren.

Insbesondere in vernetzten Polymernetzwerken kommt es häufig zu einem Aufquellen des Netzwerkes durch Absorption von Lösungsmittelmolekülen. Das führt zu einer Volumenvergrößerung des Netzwerkes, die mit einer Deformation der Polymerketten einhergeht. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der Entropie, die mit der Vergrößerung der Entropie durch den eigentlichen Mischungsprozess konkurriert. Die klassische Flory-Huggins Theorie muss in diesem Fall um die Frenkel-Flory-Rehner-Annahme

$$\Delta F = \Delta F_{\text{el}} + \Delta F_{\text{mix}} \quad (2.41)$$

erweitert werden[40]. Dabei beschreibt ΔF_{el} die elastische Komponente der freien Energie, die im Gleichgewicht den Beitrag der freien Mischungsenergie, ΔF_{mix} , aufwiegen muss.

2.2.4 Diffusion von Polymeren

Bei der Beschreibung des Diffusionsverhaltens von Polymerlösungen ist grundsätzlich zwischen Selbst- und Interdiffusion zu unterscheiden. Selbstdiffusion beschreibt die Zufallsbewegung von Materie, wenn kein Gradient im chemischen Potential (und somit kein Konzentrationsgradient) vorliegt. In verdünnten Polymerlösungen ohne Interaktion zwischen verschiedenen Ketten entspricht dies einer freien und undurchströmten Diffusion von Polymerknäueln durch das Lösungsmittel. Mit Erreichen der Überlappkonzentration c^* kommt es zu einer Verlangsamung dieser Dynamik und die freie Selbstdiffusion wird durch gegenseitige Wechselwirkung, wie Verschlaufungen, gebremst[41].

Der Interdiffusionskoeffizient dagegen beschreibt die Diffusion unter Vorliegen eines Konzentrationsgradienten und zeigt unterhalb einer Grenzkonzentration sogar einen

2 Grundlagen

kontinuierlichen Anstieg[42]. Zurückzuführen ist diese Eigenschaft auf die zunehmende inverse[43, 44] osmotische Kompressibilität $\propto (\partial\Pi/\partial c_m)$ in einem solchen Netzwerk[41, 45]. Der Anstieg des osmotischen Drucks mit Erhöhung der Konzentration ist im halbverdünnten Bereich darauf zurückzuführen, dass dieser dort nicht mehr von der Anzahl der Monomereinheiten sondern derer der durch die zunehmende Verschlaufung entstehenden Blobs bestimmt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration führt die zunehmende Nähe zur Glastemperatur T_g , die nach der Fox-Gleichung[46] in Lösung mit

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i^N \frac{c_i}{T_g^i} \quad (2.42)$$

aus den Glastemperaturen der Einzelkomponenten i berechnet werden kann, zu einer starken Verlangsamung der Diffusion. Das Blob-Modell ist hier zudem nicht mehr anwendbar. Gerade in der Glasphase ist dann eine Beschreibung durch nichtlineare, viskoelastische Diffusion notwendig. Die theoretische Modellierung, die vor allem auf Durning zurückgeht, ist komplex und findet vor allem in Sorptionsexperimenten Anwendung[47–50]. Eine simple Einschätzung des Diffusionscharakters ist mittels der dimensionslosen Diffusions-Deborah Zahl möglich. Obwohl ursprünglich für die Charakterisierung von Strömen in Rheologieexperimenten konzipiert, findet sich in der Literatur auch eine Abwandlung für diffusive Prozesse[51]. In der ursprünglichen Definition ergibt sich die Deborah Zahl aus dem Verhältnis aus elastischer Relaxationszeit τ_r und Beobachtungszeit τ_b [52],

$$\text{DEB} = \frac{\tau_r}{\tau_b}. \quad (2.43)$$

An die Stelle der Letzteren tritt in der diffusiven Definition die typische Diffusionszeit

$$\tau_D = \frac{L^2}{D^0}. \quad (2.44)$$

Nach Vrentas[51] ist D^0 dabei eine konzentrationsgewichtete Mittelung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Lösung und Polymer. Für verdünnte Lösungen sind die Relaxationszeiten in der Größenordnung der Rouse- und Zimm-Zeiten zu suchen. Für $\text{DEB} \gg 10$ signalisiert die Deborah-Zahl eindeutig elastisches Verhalten, für Werte kleiner als 0.1 ausschließlich viskoses Verhalten. Zwischen diesen Grenzwerten findet man den viskoelastischen Bereich.

Verschlaufte Netzwerke weisen in der Nähe eines kritischen Punktes zusätzliche außergewöhnliche Diffusionseigenschaften auf. In diesem Fall lässt sich ein kritischer Diffusionskoeffizient

$$D_c(\chi, T) = \frac{\chi_c - \chi}{\chi} D_1(T) N^{-2} \quad (2.45)$$

herleiten[33]. Dabei ist χ_c der kritische Flory-Huggins Parameter und in $D_1(T)N^{-2}$ steckt die allgemeine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sowie dessen Verkleinerung mit steigender Kettenlänge nach dem Reptationsmodell. Entscheidend ist die Verringerung des Diffusionskoeffizienten, wenn der Flory-Huggins Parameter nahezu den kritischen Wert erreicht. De Gennes spricht dabei bereits in seiner Dissertation

von einer thermodynamischen Verlangsamung. Im Allgemeinen bezeichnet man diese Erscheinung als kritische Verlangsamung. Der Effekt geht darauf zurück, dass in der Nähe eines kritischen Punktes derart große Fluktuationen auftreten, dass diese nicht durch diffusive Prozesse ausgeglichen werden können und wurde erstmals für magnetische Streuung in der Nähe der Curie-Temperatur beobachtet[53]. Eine Konsequenz dieses kritischen Verhaltens ist unter anderem eine Vervielfachung des Soret-Koeffizienten in der Nähe eines kritischen Punktes[54].

2.2.5 Thermodiffusion

In verdünnten Lösungen wurde experimentell vielfach gezeigt, dass der Soret-Koeffizient mit Erreichen einer minimalen Kettenlänge unabhängig vom Molekulargewicht eines Polymers ist[55–58]. Für Oligomere zeigt sich ein abweichendes Verhalten[59, 60]. Modelle für eine quantitative Beschreibung dieses Phänomens sind bisher gescheitert, eine qualitative Beschreibung gelang aber schon Schimpf[61]. Die geltende Annahme, die Thermodiffusion von Polymeren im Sinne des Rouse-Modells ohne hydrodynamische Wechselwirkungen zu beschreiben, wurde von Morozov und Köhler aufgrund von Experimenten, z.B. mit Kern-Schale Teilchen oder Blockcopolymeren, kürzlich in Frage gestellt[15]. Dabei gelang es ihnen, die Molmassenabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten in Einklang mit dem Zimm-Modell darzustellen.

Ein etablierter Ansatz für die Beschreibung des Thermodiffusionskoeffizienten führt diesen mit

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta} \quad (2.46)$$

allein auf die Lösungsmittelviskosität η und den universellen Parameter Δ_T zurück.

2.2.6 Polymere mit unterer kritischer Lösungsmitteltemperatur

Phasenseparierende Polymerlösungen können grundsätzlich nach der Gestalt ihres Phasendiagramms kategorisiert werden. Von einer unteren Mischungslücke spricht man, wenn eine Entmischung durch eine Temperaturverringerung erreicht wird. Dieses Verhalten entspricht dem verallgemeinerten Bild der Flory-Huggins Theorie und wird häufig beobachtet. Seltener tritt der dazu inverse Fall einer oberen Mischungslücke auf, bei der die Entmischung durch eine Temperaturerhöhung verursacht wird. Im ursprünglichen Bild der Flory-Huggins Theorie ist dieses Verhalten nicht vorgesehen, da der Beitrag zur freien Energie, der eine Mischung zweier Komponenten verhindert, temperaturunabhängig ist, während der entropische Anteil, der die Mischung favorisiert, mit steigender Temperatur zunimmt. In der Literatur wird die Art des Entmischungsverhalten mit LCST (*lower critical solution temperature*) und UCST (*upper critical solution temperature*) abgekürzt.

Polymere mit oberer Mischungslücke rückten mit Entdeckung des bekanntesten Vertreters, Poly-(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), durch Heskins und Guillet[62] in den Fokus. Trotz zahlreicher bekannter Makromoleküle mit ähnlichem Phasenverhalten steht PNIPAM auch weiterhin im Mittelpunkt des Forschungsbereich thermosensitiver- und responsiver Polymere. Der Grund dafür ist, dass der Phasenübergang dieses Polymers

in wässriger Lösung zwischen Raumtemperatur und der Körpertemperatur des Menschen initiiert wird. Mikroskopisch stellt man sich diesen als so genannten *coil-to-globule* Übergang vor¹. Eine ursprünglich ausgedehnte Kette kollabiert zu einem Knäuel, weil intramolekulare Wasserstoffbrücken mit zunehmender Temperatur energetisch bevorzugt werden. Im folgenden Abschnitt soll ein kleiner Überblick über bekannte Ergebnisse gegeben werden.

In Publikationen hat sich etabliert, dass bei PNIPAM meist vereinfachend von einem Phasenübergang bei 32 °C gesprochen wird. Dies entspricht der kritischen Temperatur, die Heskins und Guillet[62] für eine kritische Konzentration von etwa 0.15 ermittelt haben. Aufgrund der Polydispersität von 3.5 bei einem Zahlenmittel von 290 000 g/mol sind deren Ergebnisse aber nur bedingt aussagekräftig. Spätere Publikationen stimmen insofern überein, dass sie den kritischen Punkt bei einer Konzentration von etwa 0.5 beobachten. Einige ausgewählte Beispiele für die angesprochenen Diskrepanzen sind in Tabelle 2.1

Tabelle 2.1: Literaturwerte für kritische Temperaturen von PNIPAM (aus den Abbildungen der entsprechenden Publikationen abgeschätzt)

Publikation	$T_c / ^\circ\text{C}$	$M_n / \text{g/mol}$
Afroze[63]	27.2	83300
Afroze	26.8	36000
Afroze	27.0	2200
Heskins[62]	32	290000
Van Durme[64]	25	18000
Van Durme	25	74000
Van Durme	25	186800
Zhou[65]	28.6	354000

aufgelistet. Die dort zitierten Autoren finden verschiedene Absolutwerte für die kritischen Temperaturen, sind sich aber einig bezüglich der Konzentrationslage des kritischen Punktes und der Molmassenunabhängigkeit des Phasendiagramms (im Rahmen der jeweiligen Messverfahren). Im Kontrast dazu stehen Ergebnisse, die eine relativ deutliche, inverse Molmassenabhängigkeit zeigen[66]. In Untersuchungen von Furyk[67] wird eine Molmassenabhängigkeit auf die Endgruppenstruktur zurückgeführt, ein Einfluss auf die Entmischungstemperatur für Molmassen größer als 50 000 g/mol jedoch ausgeschlossen. Diese Ergebnisse bestätigen Beobachtungen, die während der Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittelsalzgehaltes gemacht wurden[68]. Die Beigabe von Salz, aber auch die eines zusätzlichen Lösungsmittels, führt im Allgemeinen zu einer Verschiebung des Phasenübergangs hin zu niedrigeren Temperaturen[69–71]. Zusätzlich kommt es bei zahlreichen binären Lösungsmitteln auch zu Kononsolvenzeffekten, also einem Verlust der Löslichkeit im gemischten Lösungsmittel, obwohl in den Reinsubstanzen eine solche gegeben wäre. Abgesehen von den absoluten Temperaturen herrscht auch über viele

¹In der gängigen Fachliteratur ist es üblich, den Begriff *coil* nicht zu übersetzen. Deshalb wird auch hier auf eine erzwungene Eindeutschung verzichtet

weitere Eigenschaften Uneinigkeit in der gängigen Literatur. Eine ergiebige Quelle für weiterführende Lektüre ist Referenz [72].

In aktueller Forschung gilt das lange Zeit etablierte Bild einer Polymerkette, die mit steigender Temperatur hydrophob wird, als umstritten[73]. Vieles deutet darauf hin, dass PNIPAM auch oberhalb der Phasenübergangstemperatur im Grunde ein hydrophiles Polymer bleibt, die Zahl der an der Hydratation der Seitenketten beteiligten Wassermoleküle aber abnimmt. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit finden sich interessante Anhaltspunkte in der Beobachtung eines zum Phasenübergang zusätzlich auftretenden Gelierungsprozesses[74].

Bezüglich der Thermodiffusion von PNIPAM in wässriger Lösung sind nur wenige Resultate bekannt. Kita et al.[75] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten, jedoch nur für eine einzige Konzentration bei einem einzigen Molekulargewicht. Gelöst in Ethanol ist ein selten beobachteter Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten mit steigender Temperatur bekannt[76]. Das Fehlen umfangreicher Untersuchungen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Experimente zur Bestimmung des Soret-Koeffizienten vorwiegend optischer Natur sind und somit mit Erreichen des Phasenübergangs aufgrund von hoher Streuung nur noch eingeschränkt geeignet sind.

2.3 Mikro- und Nanopartikel

Da sich das Gros der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente auf die vielfältige Verwendung von Mikro- und Nanopartikeln stützt, werden in den folgenden Abschnitten die physikalischen Grundlagen dieser Einsatzzwecke zusammenfassend dargelegt. Da alle verwendeten Partikel kommerziell erworben wurden, wird auf eine Beschreibung der entsprechenden Herstellungsverfahren verzichtet.

Die Verwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln erstrecken sich über sehr weite Bereiche. Neben der vielfältigen Anwendbarkeit als punktförmige Heizquellen[77] ergeben sich erstaunliche Möglichkeiten zur Verstärkung anderer Effekte, z.B. einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten[78] oder der Fluoreszenz durch so genannte Nanoantennen[79]. Zudem verwendet man sie als Aktoren für optische Pinzetten in der Mikrorheologie[80], und nicht zuletzt als mikroskopisch erkennbare Markerteilchen zur Visualisierung von Strömungen in Flüssigkeiten[81].

2.3.1 Oberflächenplasmonenresonanz

Wie bei vielen Eigenschaften nanoskopischer Strukturen kann auch das optische Absorptionsverhalten metallischer Nanopartikel auf Prozesse auf deren Oberfläche zurückgeführt werden. Ausschlaggebend ist dabei die Wechselwirkung der dortigen freien Ladungsträger mit elektromagnetischen Wellen. Konkret handelt es sich um eine Kollektivanregung von freien Elektronen in Form einer zum einfallenden Licht resonanten Schwingung gegenüber dem Atomgitters des Kolloids[82]. Bekannt ist dieser Effekt als Oberflächenplasmonenresonanz (OPR). Eine Veranschaulichung ist Abbildung 2.3 zu entnehmen.

2 Grundlagen

Die Polarisierbarkeit α des Dipolmoments in einem sphärischen Metallteilchen lautet nach Referenz [83]:

$$\alpha = 3\epsilon_0 V \left(\frac{\epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) + 2\epsilon_m} \right) \quad (2.47)$$

Dabei ist V das Teilchenvolumen, ϵ_r und ϵ_i der frequenzabhängige Real- sowie Imag-

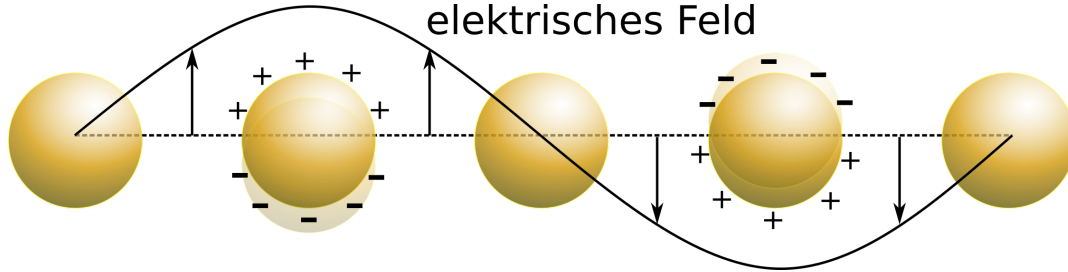


Abbildung 2.3: Veranschaulichung des Oberflächenplasmonenresonanz in metallischen Nanopartikeln. Den freien Elektronen des Metalls wird durch das äußere Feld eine kollektive Resonanzschwingung aufgezwungen.

inärteil der Dielektrizitätskonstante und ϵ_m diejenige des umgebenden Mediums. Für den Extinktionsquerschnitt C_{ext} gilt vereinfachend für sehr kleine Teilchen dann

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \quad (2.48)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die Resonanzbedingung

$$\epsilon_r(\omega) = -2\epsilon_m \quad (2.49)$$

ableiten. Dieses einfache Modell kann für Teilchenradien von weniger als 30 nm angewandt werden. Durch die zusätzliche Betrachtung der Quadrupolresonanz ist dies auch für größere Teilchen mit Durchmessern von bis zu 100 nm möglich[84]. Bezüglich des Absorptionsverhaltens kann für Teilchendurchmesser D zwischen 35 nm und 100 nm die Wellenlänge höchster Absorption λ_{max} durch

$$\lambda_{\text{max}} = \lambda_0 + L_1 \exp(L_2 D) \quad (2.50)$$

beschrieben werden[85]. Die Parametrisierung ($L_1 = 6.53$ nm, $L_2 = 0.0216/\text{nm}$, $\lambda_0 = 512$ nm) geht dabei aus einem experimentellem Abgleich hervor. Numerische Berechnungen für zahlreiche Partikelstrukturen und -materialien finden sich in Referenz [86]. Für Teilchen eines Durchmessers von 80 nm liegt das vorhergesagte Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 548 nm. Messungen für größere Teilchen finden sich zum Beispiel in Referenz [87]. Zudem sind in Abbildung 2.4 Messungen der in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Kolloidlösungen von *BBInternational* und *SigmaAldrich* (durchgeführt mit dem UVVIS Spektrometer *PerkinElmer Lambda 25*) dargestellt. Die daraus abgelesenen Absorptionsmaxima sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

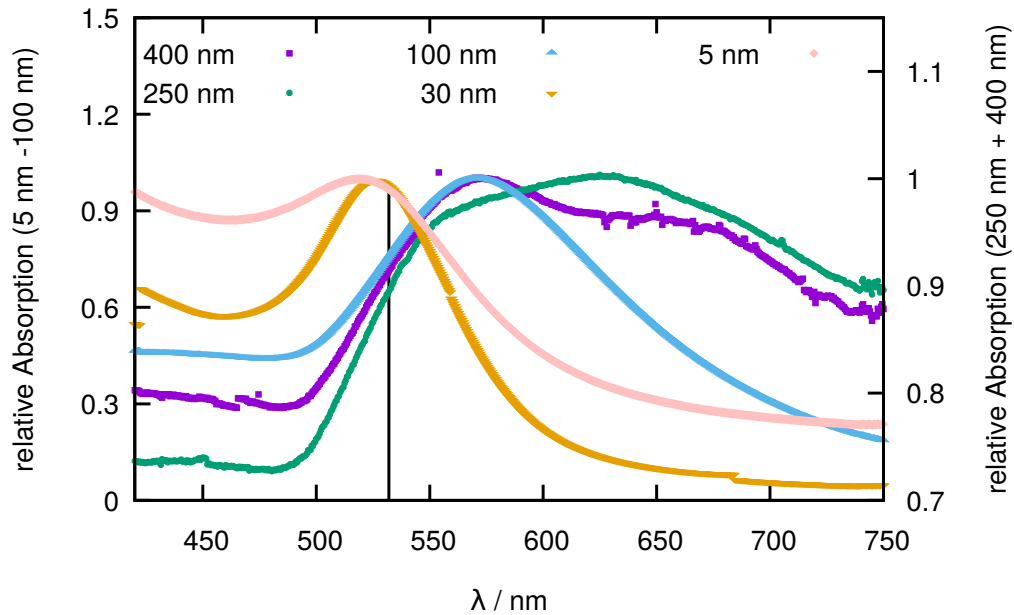


Abbildung 2.4: Gemessenes Absorptionsspektrum kommerzieller Goldkolloidsuspensionen. Die Teilchen bis zu einer Größe von 250 nm wurden von BBInternational bezogen, diejenigen mit einem Durchmesser von 400 nm von SigmaAldrich. Die Absorption ist auf den Maximalwert der Messung normiert, da aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen deutlich variierende Absolutwerte gemessen wurden. Für die beiden größten Durchmesser wurde eine veränderte y-Skalierung benutzt, da diese einen starken Untergrund aufweisen. Durch die schwarze Linie ist eine Laserwellenlänge von 532 nm gekennzeichnet.

Tabelle 2.2: Absorptionsmaxima von kommerziellen Goldkolloiden unterschiedlicher Durchmesser. Daten entnommen aus Abbildung 2.4

D / nm	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	A / mm
400	573	0.069
250	627	0.045
100	571	0.239
30	526	0.268
5	519	0.184

2 Grundlagen

Bei den zwei größten Teilchendurchmessern ist aufgrund der sichtbaren Doppellinie und des starken Untergrunds keine sinnvolle Aussage mehr möglich. Wodurch diese Verbreiterung entsteht, ist hier nicht von Bedeutung und lässt sich mangels Einblick in das Herstellungsverfahren des Lieferanten auch nicht ergründen. Für alle kleineren Teilchen entsprechen die Absorptionsmaxima den vorhergesagten Werten aus Gleichung 2.50 im Rahmen der Unsicherheiten der Teilchendurchmesser ($\geq 8\%$).

Um den tatsächlichen Absorptionsquerschnitt C_{abs} zu errechnen, muss

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{str}} \quad (2.51)$$

betrachtet werden. Der Extinktionsquerschnitt und der Streuquerschnitt C_{str} können nach der bereits erwähnten Mie-Theorie[82] aus einer Multipolentwicklung der Maxwell-Gleichungen formal berechnet werden. Es gilt[86]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [a_n + b_n] \quad (2.52)$$

$$C_{\text{str}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [a_n^2 + b_n^2] \quad (2.53)$$

Die Koeffizienten a_n und b_n sind über die Riccati-Bessel Funktionen ψ_n und ξ_n und

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.54)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.55)$$

zugänglich. Dabei ist

$$m = \frac{n}{n_m} \quad (2.56)$$

das Verhältnis des Brechungsindex des sphärischen Teilchens zu dem es umgebenden Mediums. Außerdem gilt (Teilchenradius R , einfallende Wellenlänge λ):

$$x = \frac{2\pi n_m R}{\lambda} \quad (2.57)$$

Schwaiger hat damit in seiner Dissertation[88] gezeigt, dass man für Teilchen der Größenordnung $R = 125$ nm annehmen kann, dass der Absorptionsquerschnitt in wässriger Lösung näherungsweise dem geometrischen Querschnitt der Teilchen entspricht. Aus seiner Arbeit ergeht außerdem der Hinweis auf eine zu erwartende Rotverschiebung für Medien mit im Vergleich zu Wasser höherem Brechungsindex.

2.3.2 Temperaturfelder um absorbierende Nanopartikel

Aufgrund ihrer geringen Größe und ihrer Absorptionseigenschaften können Goldnanopartikel als punktförmige Heizquellen genutzt werden. Das Temperaturfeld um einen solchen Heizpunkt errechnet sich aus der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = D_{\text{th}} \nabla^2 T(r, t) + \frac{P}{\rho c_p}. \quad (2.58)$$

Zentral ist dabei die charakterisierende Größe der thermischen Diffusivität $D_{\text{th}} = \kappa_0 / \rho c_p$, die ein Maß für die Zeitskala der Wärmediffusion ist. Sie setzt sich aus der Wärmeleitfähigkeit κ , Dichte ρ , sowie der spezifischen Wärmekapazität c_p zusammen und ist jeweils von der Größenordnung $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (Gold) und $1 \times 10^{-7} \text{ s}$ (Wasser)[89]. Die vom Kolloid absorbierte Leistung P fließt als Quellterm in diese Gleichung ein.

Die gängige Literatur kennt für dieses Problem mehrere Ebenen der Vereinfachung und der Abstraktion des Problems[90]. Geht man davon aus, dass die Ausgangstemperatur konstant ist, ergibt sich für das Temperaturfeld um eine Kugel mit Radius R , durch deren Oberfläche der Wärmestrom Q fließt:

$$\Delta T(r, t) = \frac{R^2 Q}{\kappa r} \left[\text{erfc} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4 D_{\text{th}} t}} \right) - \exp \left(\frac{r - R}{R} + \frac{D_{\text{th}} t}{R^2} \right) \text{erfc} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4 D_{\text{th}} t}} + \frac{\sqrt{D_{\text{th}} t}}{R} \right) \right] \quad (2.59)$$

Mit der Vereinfachung, dass das Goldkolloid aufgrund der geringen Größe und hohen thermischen Diffusivität praktisch instantan seine Gleichgewichtstemperatur annimmt und der Kapitza-Widerstand vernachlässigt wird, vereinfacht sich die Lösung zu:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P}{4\pi\kappa r} \text{erfc} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4 D_{\text{th}} t}} \right) \quad (2.60)$$

Im stationären Fall gilt dann für das Temperaturfeld mit Gleichgewichtstemperatur T_0 in großer Entfernung vom geheizten Kolloid ein Abfall der Form

$$T(r, t) = T_0 + \frac{P}{4\pi\kappa r}. \quad (2.61)$$

Diese Beziehung gilt in ähnlicher Form auch für temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeiten $\kappa(T)$. Mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit κ_m zwischen den Abständen r_1 und r_2 ist

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{4\pi}{P} \kappa_m (T(r_1) - T(r_2)) \quad (2.62)$$

eine im Vergleich zu Gleichung 2.61 präzisere Beschreibung des Temperaturfeldes.

Heizt man ein sphärisches Goldnanoteilchen mit einem gaußförmigen Laserstrahl (Durchmesser w_0) ergibt sich für die absorbierte Leistung

$$P = \sigma_{\text{abs}} \frac{2P_{\text{Laser}}}{\pi w_0^2} \exp \left(-\frac{2d^2}{w_0^2} \right), \quad (2.63)$$

wenn d der Abstand zwischen dem Teilchenschwerpunkt und dem Zentrum des Laserfokus ist[91]. Eine numerische Rechnung, die zeigt, dass die absorbierte Leistung abhängig von der Entfernung zum Strahlzentrum auf weniger als ein Sechstel der aufgrund des Teilchendurchmessers zu erwartenden sinken kann, findet sich in Referenz [88].

2.3.3 Diffusion

Die Beschreibung des diffusiven Verhaltens sphärischer Nanopartikel geht auf die fundamentalen Theorien thermisch aktivierter Zufallsbewegung in Flüssigkeiten zurück[92, 93]. Über das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}_0)^2 \rangle \quad (2.64)$$

kann aus der Mittelung der quadratischen Differenz der zeitabhängigen Positionen $\vec{r}(t)$ eines Teilchens zu seiner Ausgangsposition \vec{r}_0 die von diesem überstrichene Fläche ermittelt werden. Unter Berücksichtigung von Stokes-Reibung und Massenträgheit lässt sich dieses Verhalten mit der Langevin-Gleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\eta R \frac{dx}{dt} + X \quad (2.65)$$

beschreiben. Dabei ist X eine stochastische Zufallskraft mit verschwindendem zeitlichen Mittel, $\langle X \rangle = 0$. Aus

$$\zeta = \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \quad (2.66)$$

ergibt sich durch Mittelung von Gleichung 2.65 über $N = N_A$ Teilchen[94]:

$$\frac{m}{2} \frac{d\zeta}{dt} + 3\pi\eta R \zeta = \frac{R_m T}{N_A} \quad (2.67)$$

Mit der universellen Gaskonstante R_m entspricht der rechtsseitige Term der mittleren kinetischen Energie eines Teilchens. Allgemein gelöst wird dieser Ausdruck durch

$$\zeta = \frac{R_m T}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta R} + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (2.68)$$

und der darin enthaltenen charakteristischen Zeit $\tau_c = m/6\pi\eta R$. Für Zeiten, die kleiner als diese charakteristische Zeit sind, folgt aus einer Reihenentwicklung der abfallenden Exponentialfunktion

$$\langle \Delta r^2 \rangle \propto t^2 \quad (2.69)$$

und somit eine ballistische Bewegung. Auf längeren Zeitskalen dagegen ist dieser Term bereits abgeklungen und eine Integration von Gleichung 2.68 lässt mit

$$\langle x^2 \rangle = \frac{R_m T}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta R} t + x_0^2 \quad (2.70)$$

auf rein diffusives Verhalten schließen. Im Allgemeinen gilt ein Gesetz der Form

$$\langle r^2 \rangle \propto t^\alpha \quad (2.71)$$

und abgesehen von der rein ballistischen ($\alpha = 2$) und rein diffusiven ($\alpha = 1$) Bewegung sind auch abweichende Exponenten zu finden. Man spricht dabei von anomaler Diffusion

und unterscheidet zwischen Subdiffusion ($\alpha < 1$) und Superdiffusion ($2 > \alpha > 1$). Beobachtet werden diese vor allem fernab von Gleichgewichtszuständen, z.B. in turbulenten Strömungen[95] oder räumlich eingeschränkten Domänen[96].

Es gilt für eine zweidimensionale Zufallsbewegung der Zusammenhang

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt. \quad (2.72)$$

Der Diffusionskoeffizient D beweglicher Kugeln des Radius R hängt über die Einstein-Smochulowski-Gleichung,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (2.73)$$

mit der dynamischen Viskosität η der Trägerflüssigkeit zusammen.

Numerisch kann ein rein diffusives Verhalten mit

$$\vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \vec{\xi} \sqrt{\frac{2k_B T}{6\pi\eta R dt}} dt \quad (2.74)$$

für unabhängige Koordinaten nachempfunden werden[97]. Dabei muss $\vec{\xi}$ ein normalverteilter Zufallszahlenvektor sein, dessen Komponenten unabhängig voneinander den Bedingungen

$$\text{Var}\xi_i = 1 \quad (2.75)$$

und

$$\langle \xi_i \rangle = 0 \quad (2.76)$$

gehorchen müssen.

2.3.4 Thermodiffusion

Bezüglich der Thermodiffusion von Nanopartikeln sind weitaus weniger universelle Aussagen möglich. Neben der Größe und der Art des Lösungsmittels können derartige Teilchen beliebig komplex zusammengesetzt sein, wie zum Beispiel im Fall von Januspartikeln mit zwei unterschiedlich modifizierten Teiloberflächen. Für polymerische Nanopartikel sind Werte in der Größenordnung von $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s/K}$ in wässriger Lösung bekannt[98]. Einen Soret-Koeffizienten von $0.06/\text{K}$ ergaben Experimente mit golddotierten Nanopartikeln, die aus einem Polyorganosiloxan-Mikrogel hergestellt wurden (gelöst in Cyclohexan)[99]. In ähnlichen dotierten Mikrogel-Partikeln geben Spill et al. Thermodiffusionskoeffizienten der Größenordnung $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s/K}$ in Toluol an Referenz [100].

Putnam zeigte, dass durch Oberflächenfunktionalisierung geladene Latex-Teilchen mit steigender Salzkonzentration in Lösung einen Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten zeigen[101]. Derselbe Autor fand solch einen Vorzeichenwechsel auch in Abhängigkeit der Temperatur für mit Carboxyl-Gruppen modifizierte Polystyrolteilchen[102]. Für genau solche Teilchen existieren zusätzlich experimentelle Befunde, die auf einen quadratischen Anstieg des Soret-Koeffizienten mit dem Teilchendurchmesser hinweisen[103] (mit Werten

bis in eine Größenordnung von $S_T = 10/\text{K}$). Ein weitreichender Überblick findet sich in den Referenzen [104] und [105].

Für Goldkolloide in beliebigen Lösungsmitteln ist die Lage nicht eindeutig, da klare experimentelle Ergebnisse fehlen. Simulationen metallischer Nanopartikel in wässriger Lösung ergeben Ergebnisse in ähnlicher Größenordnung wie polymerische Nanopartikel [106]. Bei Versuchen, Goldpartikel durch optisches Aufdrucken zu verbinden, wurde als Ursache für das Scheitern bei kleinen Abständen die thermodiffusive Abstoßung in Erwägung gezogen [107]. Andere Gruppen nennen eine plasmonisch verstärkte Thermophorese eben gerade als Ursache für die lichtinduzierte Ansammlung von Goldnanostrukturen [108]. Trotz kontroverser experimenteller Erkenntnisse wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass metallische Nanopartikel die Temperaturgradienten in ihrer Umgebung kurzschließen und experimentell somit nur eine sehr schwache Thermodiffusion (dieser Teilchen) zu beobachten ist [109, 110].

Alle vorherigen Ergebnisse und Beobachtungen, sowie diejenigen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden [111–115], sprechen für die überwiegend geltende Meinung und zeigen keine Hinweise auf einen messbaren Einfluss durch Thermodiffusion der verwendeten Goldnanopartikel.

2.4 Thermophoretische Netzwerkverschiebung

Erstmals entdeckte Schwaiger [111], dass sich die photothermische Verschiebung eines Polystyrolnetzwerkes in Toluol durch eingebettete Nanopartikel sichtbar machen lässt. Voraussetzung ist dabei ein hohes Molekulargewicht und damit eine Vielzahl an langlebigen Verschlaufungen. Dadurch verhält sich das Polymer während der experimentellen Zeitskala von mehreren Sekunden nicht wie eine rein Lösung, sondern ähnlich zu einem Mikrogel. Durch einen Temperaturgradienten, der von einer punktförmigen Heizquelle in Form eines Goldnanopartikels ausgeht, wird eine Verschiebung der Netzwerksegmente entgegen diesem Gradienten initiiert. Gleichzeitig wird dieser Massenstrom des Polymers durch eine inverse Bewegung der Lösungsmittelmoleküle kompensiert, so dass insgesamt keine Nettobewegung der Polymerlösung vorhanden ist. Eine phänomenologische Beschreibung der Messergebnisse über Massenerhaltung führte zu dem erstaunlichen Ergebnis, dass die Verschiebungsamplitude

$$\Delta R = \frac{r}{2} (1 - c_0) S_T (T(r) - T_0) \quad (2.77)$$

unabhängig vom ursprünglichen Teilchenabstand r ist. In Abbildung 2.5a ist das Modell einer solchen Verschiebung skizziert. Sichtbar wird diese in optischer Mikroskopie dadurch, dass die Kolloide sich nicht frei innerhalb des verschlauften Netzwerkes bewegen können und somit dessen Verschiebung direkt abbilden.

Die experimentell ermittelten Verschiebungen von Schwaiger für Teilchen verschiedener Abstände sind für mehrere Zeiten in der Abbildung 2.5b (aus Referenz [111]) dargestellt. Dabei wird die vorhergesagte konstante Verschiebung während der Messzeit von 11 s nicht erreicht, was auf eine Abschirmung des Temperaturfeldes durch die Küvette und deren endliche Geometrie zurückgeführt wird.

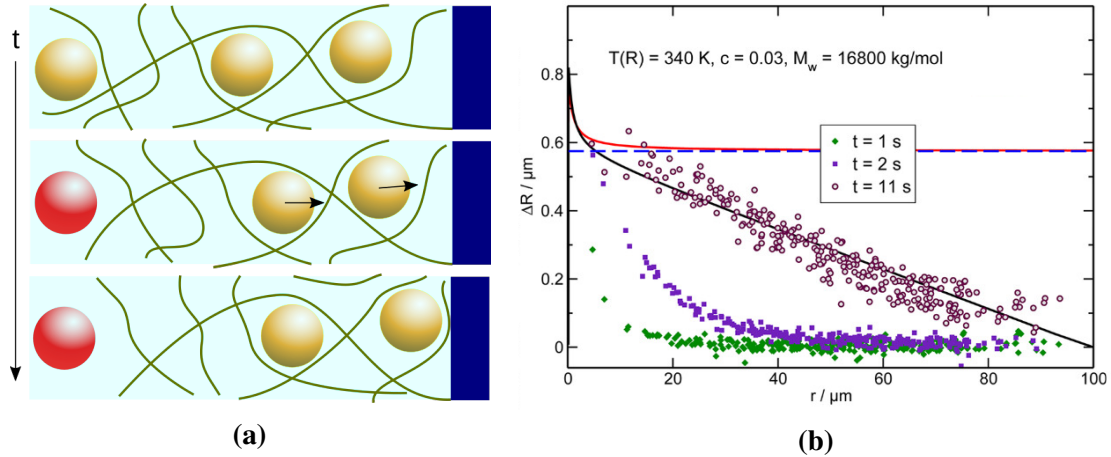


Abbildung 2.5: (a) Durch eine punktförmige Heizquelle wird ein starker Temperaturgradient erzeugt. Das verschlachte Polymernetzwerk verschiebt mitsamt den eingebetteten Teilchen entgegen dem Gradienten. Im stationären Zustand (oben) wird die Amplitude der Verschiebung als abstandsunabhängig vorhergesagt. (b) Für verschiedene Zeitschritte ist die abstandsabhängige Verschiebung von Goldteilchen aufgetragen. Es handelt sich um Messungen in einer Lösung von Polystyrol in Toluol. $M_w = 16\,800\text{ kg/mol}$, $c = 0.03$. Entspricht Figure 3 aus Referenz [111]. Reprinted with permission from *Macromolecules* 46(4), 1673-1677. Copyright 2013 American Chemical Society.

In Kooperation mit Puljiz und Menzel[113] wurde maßgeblich durch die genannten Autoren eine theoretische Modellierung im Rahmen eines Zweiflüssigkeitenmodells nach Pleiner[116] durchgeführt. Dabei werden Konzentration und Entropiedichte in einer zweikomponentigen, inkompressiblen Flüssigkeit betrachtet. Unter der Annahme eines vollständig elastischen Verhaltens wird der Spannungstensor linearisiert und die anfallenden Gleichungen werden unter Berücksichtigung der Thermodiffusion gelöst. Hierfür werden für die Veränderung von Konzentration und Entropiedichte, die räumliche Verschiebung, sowie der radialen und polarwinkligen Komponente des Spannungstensors Potenzreihen angesetzt². Diese Vorgehensweise führt zu einem Ergebnis, das die radiale Verschiebung $u(r)$ durch

$$u(r) = u_0 + \frac{u_{-2}}{r^2} \quad (2.78)$$

beschreibt. Dabei entspricht $u_{-2}r^{-2}$ einem schnell abfallenden Beitrag, der in dieser Herleitung unbestimmt bleibt. Vermutet wird ein Zusammenhang mit den mikroskopischen Eigenschaften an der Oberfläche des geheizten Teilchens. Es verbleibt mit u_0 ein konstanter Beitrag, der den Ergebnissen von Schwaiger entspricht.

²Auf eine Wiederholung der in Referenz [113] ausformulierten Rechnung wird an dieser Stelle verzichtet.

2.5 Temperaturgradienten an Grenzflächen zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen

Flüssigkeitsmoleküle an einer Grenzfläche können nicht im gesamten Raumwinkel auf gleichartige Wechselwirkungspartner zurückgreifen. Dies führt dazu, dass Moleküle dort aufgrund der Kohäsionskräfte insgesamt eine Anziehung in Richtung des Inneren der Flüssigkeit hin erfahren. Da dieser Zustand energetisch weniger favorisiert wird, neigt ein durch Kohäsion verknüpftes Flüssigkeitsvolumen, z.B. ein Wassertropfen, dazu seine Oberfläche zu minimieren. Eine Kennzahl dafür, wie viel Energie ΔW dann benötigt wird, um die Grenzfläche zwischen zwei verschiedenartigen Phasen i und k um ΔA zu erhöhen, ist die Grenzflächenspannung

$$\sigma_{i,k} = \frac{\Delta W}{\Delta A}. \quad (2.79)$$

Handelt es sich bei den beiden Phasen um eine Flüssigkeit und der mit deren Dampf gesättigten Raumluft spricht man allgemein von der Oberflächenspannung σ . Beeinflusst wird diese Größe durch zahlreiche externe Faktoren wie Temperatur, Druck oder elektromagnetische Felder. Im Fall von mehrkomponentigen Flüssigkeiten zählen dazu auch die jeweiligen Konzentrationen der Einzelsubstanzen. Für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung lässt sich in sehr vielen Flüssigkeiten als einfaches Modell ein linearer Abfall mit steigender Temperatur ansetzen[117]:

$$\sigma(T) = a - bT \quad (2.80)$$

Für Wasser gilt nach internationaler Festlegung[118] die Interpolationsgleichung

$$\sigma(T) = B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^1 .256 \left(1 - b \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right) \quad (2.81)$$

mit den Parametern $T_c = 647.096$ K, $B = 235.8$ mN/m und $b = -0.625$. Eine räumliche Veränderung der Temperatur (oder eines anderen Parameters) führt zu einem Gradienten der Oberflächenspannung entlang der flüssig-gasförmigen Grenzfläche $\nabla_s \sigma$. Dieser entspricht einer tangentialen Scherspannung[119]

$$\vec{f}_t = \nabla_s \sigma. \quad (2.82)$$

Dadurch entsteht wiederum eine über die Viskosität gekoppelte Strömung in Richtung höherer Oberflächenspannung, die als Marangoni-Konvektion bezeichnet wird. Im Falle eines Temperaturgradienten liegt in der Regel eine entlang des Gradienten sinkende Oberflächenspannung vor und man spricht auch von thermokapillarer Konvektion.

Ein durch thermokapillare Konvektion entstehendes Strömungsfeld in einer Flüssigkeit mit Viskosität η und Dichte ρ kann durch die Navier-Stokes-Gleichung

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v} \quad (2.83)$$

2.5 Temperaturgradienten an Grenzflächen zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen

beschrieben werden. Neben geometriebedingten Randbedingungen und möglichen Quelltermen (z.B. durch eine zusätzliche Heizquelle) muss dabei die Randbedingung

$$\left(\overline{\tau'_1} \vec{e}_n\right) \cdot \vec{e}_t + \nabla_s \sigma \cdot \vec{e}_t = 0 \quad (2.84)$$

erfüllt sein[120]. Dabei sind \vec{e}_n und \vec{e}_t die Einheitsvektoren in normaler und tangentialer Richtung zur Oberfläche und $\overline{\tau'_1}$ der zähe Spannungstensor, der durch

$$\left(\tau'_1\right)_{ik} = \eta_1 \left(\frac{\partial v_i^{(1)}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k^{(1)}}{\partial x_i} \right) \quad (2.85)$$

ausgedrückt werden kann³.

³Der Index 1 tritt auf, da in einer exakten Beschreibung auch das mit 2 indexierte Gas berücksichtigt werden muss. Aufgrund dessen vernachlässigbar kleiner Viskosität kann darauf in der Regel aber verzichtet werden

3 Probenherstellung sowie experimentelle und numerische Methoden

Dieser Abschnitt dient der Beschreibung sämtlicher Methoden, die für Beobachtung und Erarbeitung der vorgestellten Ergebnisse eingesetzt wurden. Es handelt sich um eine bewusst kurze Darstellung, da vorwiegend etablierte Standardmethoden genutzt wurden, die keiner detaillierten Ausführung erfordern.

3.1 Probenherstellung

Für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymerlösungen und Flüssigkeiten wurde auf ein identisches Einwaageverfahren zurückgegriffen. Ein Schraubdeckelglas hinreichenden Volumens wurde zunächst gereinigt und mit reinem Stickstoff von Staubpartikeln befreit. Über eine Waage (*Sartorius BP 210 D*) der Genauigkeitsklasse I (1 mg) erfolgte die komponentenweise Massenbestimmung. Die Reihenfolge der entsprechenden Komponenten ergab sich dabei stets entsprechend des jeweiligen Dampfdrucks, beginnend mit der am wenigsten flüchtigen. Für Polymerlösungen wurde daher zunächst das reine Polymermaterial abgewogen. Eine Auflistung der verwendeten Substanzen und der entsprechenden Lieferanten findet sich in Tabelle 3.1. Nach abgeschlossener Einwaage wurde die Lösung

Tabelle 3.1: In Experimenten verwendete Substanzen und deren Hersteller und Lieferanten

Substanz	Hersteller	M_n / kg / mol
Polystyrol	<i>PSS</i>	500
Polystyrol	<i>PSS</i>	16800
PNIPAM	<i>SigmaAldrich</i>	10
PNIPAM	<i>PolymerSource</i>	2300
Toluol 99.9 %	<i>SigmaAldrich</i>	-
Wasser (<i>MilliQ</i>)	<i>Millipore</i>	-
Ethanol	<i>SigmaAldrich</i>	-

mit einem Rührfisch versehen und das Schraubdeckelglas mit *Parafilm* versiegelt. Zur Durchmischung wurde ein beheizbarer Magnetrührer (*Heidolph MR 3004 safety*) auf niedrigster Stufe (20 / min) verwendet. Je nach Konzentration und Molekulargewicht der Polymerkomponente folgte eine Wartezeit bis zur Homogenisierung von einigen Tagen

bis Wochen. Alle Proben verblieben danach zur Vermeidung von Sedimentation auf dem Magnetrührer.

3.2 Nanopartikel

Sämtliche verwendeten Nanopartikel stammten aus kommerzieller Fertigung. Genutzt wurden metallische Gold Nanopartikel (*BBI Solutions*) mit mittleren Durchmessern von 96.0 nm-104.0 nm (deklariert als 100 nm) sowie 242.0 nm-258.0 nm (250 nm). In Mikrokanälen wurden dagegen unmarkierte Polystyrol Nanopartikel (*Kisker Biotech*) mit einem Durchmesser von (629.0 ± 4.2) nm verwendet. Für die Fluoreszenzmessungen wurden diese durch markierte Polystyrol Partikel (*Polysciences Fluoresbrite Carboxylate Microspheres*) mit unterschiedlichen Durchmessern und Absorptions- bzw. Emissionsmaxima ersetzt. Konkret wurden dabei die Ausführungen *Bright Blue* (Emission bei 407 nm) mit einem Durchmesser von 0.5 μm , sowie *Yellow Green* (486 nm) mit einem Durchmesser von 1.5 μm verwendet.

3.3 Optische Mikroskopie

Der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen dieser Abhandlung liegt bei lichtmikroskopischen Untersuchungen. Im Folgenden wird zunächst ein allgemeiner Überblick über die dabei verwendeten Methoden gegeben. Darauf folgt eine Beschreibung der tatsächlich verwendeten Werkzeuge und der Präparation der Proben. Die Übersicht der Methodik beruht dabei maßgeblich auf Referenz [121].

3.3.1 Methodik

Grundlagen und Hellfeldtechnik In der einfachsten Form besteht ein Mikroskop aus einer objektnahen Optik (Objektiv), die ein reelles Bild einer Probe erzeugt, und einer zweiten, objektfernen Optik (Okular), die aus dem reellen Bild ein invertiertes, virtuelles Bild erzeugt. Diesem simplen Grundprinzip der Hellfeldmikroskopie folgen auch moderne Mikroskope, wenngleich mit zahlreichen Modifikationen. Die entsprechenden Optiken bestehen anstatt aus Einzellinsen aus komplexen und optimierten Linsensystemen, mit denen zahlreiche Abbildungsfehler korrigiert werden. Das Objektiv selbst erzeugt meist kein reelles Bild mehr, sondern wandelt das Licht aus der Fokusebene der Probe in Parallelstrahlen, die von einer zusätzlichen Tubuslinse zur Bilderzeugung wieder gebündelt werden. Durch eine zusätzliche Kondensoroptik zwischen Lichtquelle und Probe kann mit Hilfe der Technik der Köhlerschen Beleuchtung eine gleichmäßige Beleuchtung der gewünschten Beobachtungsbereiche erzielt werden.

Die Bildentstehung selbst folgt der Theorie von Abbe, wonach die vollständige Bildinformation eines beliebigen Objektes nur dann abgerufen werden kann, wenn alle Beugungsordnungen zugänglich sind. Strukturinformation ist überhaupt erst dann zu ermitteln, wenn mindestens die nullte sowie die erste Beugungsordnung vom Objektiv

eingefangen werden. Mit der Zahl der zugänglichen Beugungsordnungen steigt die Qualität der Abbildung. Dabei liefert die nullte Ordnung den mit Abstand stärksten Intensitätsbeitrag und sorgt auch bei unabgelenkter Transmission einer Probe für einen hellen Hintergrund. Dementsprechend bleibt die Hellfeldtechnik in weiten Anwendungsbereichen dadurch limitiert, dass nicht absorbierende Anteile einer Probe keinen bis kaum einen Kontrast erzeugen und somit kaum sichtbar zu machen sind. Für zahlreiche Anwendungsgebiete sind spezialisierte Techniken vorhanden, die jedoch oft mit Kompromissen verbunden sind.

Phasenkontrastmikroskopie Das Verfahren der Phasenkontrastmikroskopie adressiert das im Hellfeld vorhandene Problem der schwachen Kontrastgebung nicht absorbierender Objekte. Dabei wird die Beleuchtungseinheit um eine Ringblende ergänzt, die den Einfallswinkel der Beleuchtung so beschränkt, dass nicht abgelenktes Licht einen Phasenring auf der Rückseite des Objektivs passiert. Dieser bewirkt sowohl eine Phasenverschiebung (zumeist um $\pi/2$) als auch eine Intensitätsverringerung. Jegliches Licht, das eine Ablenkung durch ein Objekt erfährt, passiert diesen Phasenring nicht. Jedoch ergibt sich abhängig vom optischen Weg durch die Probe eine zusätzliche Phasenverschiebung aufgrund lokaler Brechungsindexunterschiede. In einem perfekt dimensionierten positiven Phasenkontrast wird für die beobachteten Objekte dabei eine Gesamtphasenverschiebung von π erzeugt und führt zu einer Kontrasterzeugung mittels destruktiver Interferenz. Diese Transformation von Phasen- zu Intensitätsinformation ist in den meisten kommerziellen Mikroskopen auf eine Wellenlänge von 532 nm abgestimmt.

Beinhaltet die Probe auch Objekte, deren Brechungsindex sich deutlich vom umgebenden Medium unterscheidet, ist nicht mehr von einer passenden Abstimmung der Phasenverschiebung durch den Phasenring auszugehen. Entgegen der ursprünglichen Intention werden diese dann nicht abgedunkelt, sondern deutlich erhellt abgebildet. Eine gleichzeitige Abbildung einer Probe mit Objekten stark und schwach variierender Brechungsindizes auf einer Kamera ist dann ohne Detailverlust nur noch bei sehr hohem Dynamikumfang möglich.

Zusätzlich kommt es im Phasenkontrast zur Bildung so genannter Halos, die die beobachteten Objekte umgeben. Sie entstehen dadurch, dass prinzipiell nicht völlig verhindert werden kann, dass für niedrige Raumfrequenzen auch Licht der ersten Beugungsordnung den Phasenring passiert. Folglich kommt es zu einer lokalen Kontrastumkehr aufgrund des Wegfalls der destruktiven Interferenz (dort wird also, vereinfacht gesagt, lokal eine reine Hellfeldabbildung erzeugt). Bei ausgedehnten Objekten bewirkt der *shade-off* Effekt eine zusätzliche Verschlechterung der Abbildungsqualität. Er führt zu einer kontinuierlichen Intensitätsveränderung entlang des gesamten Objektes, die dadurch entsteht, dass aufgrund zahlreicher Faktoren keine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensitätsverteilung des optischen Wegunterschiedes mehr gegeben ist. Abzugrenzen sind die Phasenkontrast-Halos dabei von den so genannten Becke-Linien an den Grenzen zwischen Objekten und dem umgebenden Medium. Anhand dieser kann durch Defokussierung die relative Differenz zwischen den Brechungsindizes von Objekt und Medium bestimmt werden[122].

Dunkelfeldmikroskopie Eine weitere Alternative zur Sichtbarmachung von streuenden, aber nicht absorbierenden Strukturen, bietet die Dunkelfeldmethode. Dabei wird das Sammeln der nullten Beugungsordnung durch eine entsprechende Gestaltung des Kondensors verhindert. Das Objektiv erfasst ausschließlich das Streulicht der ersten und höherer Beugungsordnungen. Namensgebend ist dabei der vollständig verdunkelte Untergrund durch das fehlende Primärlicht. Da allerdings durch den Wegfall der nullten Beugungsordnung gerade bei Objektiven mit kleiner numerischer Apertur nur ein Bruchteil der eigentlich Objektinformation zur Bildgebung beiträgt, sind Dunkelfeldaufnahmen eher detailarm und durch die sehr hohe Streuung an Objekträndern charakteristisch geprägt.

Fluoreszenzmikroskopie Im Sinne der vollständigen Ausblendung von Primärlicht ist das Prinzip von Fluoreszenzmikroskopie konzeptionell mit der Dunkelfeldmikroskopie verwandt. Durch selektiven Filtereinsatz kann sowohl die Wellenlänge des eingestrahnten als auch des eingefangenen Lichts variiert werden. Mit dem Objektiv wird vom Objekt spontan emittiertes Licht abgebildet, das gegenüber der Illumination, die in genau diesem einen elektronischen Übergang angeregt hat, rotverschoben ist. Hierfür ist eine chemische Modifikation mittels entsprechender Farbstoffe oder Fluoreszenz-Marker nötig. Neben einem hervorragenden Kontrast bietet diese Methode auch die Möglichkeit, verschiedene Spezies, die aufgrund ihrer Größe optisch schon nicht mehr aufzulösen sind, durch eine variierende Markierung voneinander zu unterscheiden.

Gegenüber der Hellfeldmikroskopie haben komplexere Techniken stets den Nachteil, dass die verwertbare Lichtintensität verringert wird. Für Untersuchungen, an die der Anspruch einer hohen Zeitauflösung gestellt wird, ist sie bei geeigneten Proben daher immer noch die erste Wahl. Belichtungszeiten unterhalb einer Millisekunde sind mit anderen Methoden nur mit deutlich hellerer Beleuchtung oder großer digitaler Verstärkung der mittels einer Kamera aufgenommenen Intensitäten (und damit stark verrauschten Aufnahmen) realisierbar. Für Beobachtungen unter Nutzung kolloidaler Goldteilchen ist die Verwendung des Hellfeldverfahrens bis zu Durchmessern von 250 nm noch sehr gut anwendbar¹. Teilchen mit einem Durchmesser von 100 nm und kleiner sind jedoch kaum mehr zu erkennen und müssen im Phasenkontrast und Dunkelfeld betrachtet werden. Letzteres ist gerade dann besonders nützlich, wenn neben den Kolloiden selbst kein anderes Objekt beobachtet werden soll und eine Zeitauflösung der Größenordnung 50 ms ausreicht. Polystyrolpartikel sind aufgrund der geringeren Absorption erst ab einem Durchmesser von etwa 500 nm mittels der Hellfeldmethode sichtbar. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Fluoreszenzmarkierung bietet sich diese Technik als Alternative an. Für die experimentell ermittelten Resultate wurde auf alle vier angegeben Methoden zurückgegriffen. Der Großteil der Aufnahmen beschränkt sich dabei jedoch auf Hellfeld und Phasenkontrast.

¹Diese und alle weiteren Abschätzungen gelten jeweils für Objektive mit einer maximal vierzigfachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von höchstens 0.65. Mit Immersionsobjektiven verschieben sich die angegebenen Grenzen zu kleineren Längen.

3.3.2 Aufbau

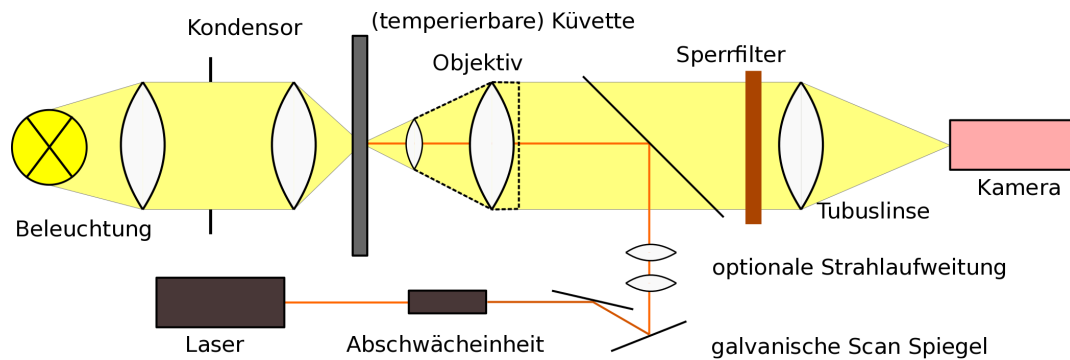


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau des Mikroskops (außer Fluoreszenz) mit Lasereinkopplung. Es handelt sich um eine möglichst einfach gehaltene, abstrakte Darstellung mit allen wichtigen Bestandteilen. Mit Ausnahme der Tubuslinse sind alle benannten Elemente dabei austauschbar. Die dabei verwendeten Bauteile sind im Text detaillierter beschrieben und benannt. Das vom Objektiv fokussierte parallele Laserlicht ist hier vereinfachend strichförmig gezeichnet.

Eine vereinfachte Skizze unter Benennung aller wesentlicher Elemente des hauptsächlich verwendeten Mikroskopaufbaus ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Grundlage dient ein kommerzielles invertiertes Durchlichtmikroskop (*Olympus IX71*) mit umfangreicher Ausstattung. Zum Zwecke der Beleuchtung wird dabei eine 100 W Halogenlampe (*Olympus IX2-ILL100*) genutzt. Abweichend dazu besteht für Hochgeschwindigkeitsaufnahmen die Möglichkeit, zur Verkürzung der Belichtungszeit und auf Kosten der Abbildungsqualität auf eine Hochleistungs-LED (*Cree XLamp MC-E LED*) zurückzugreifen². Zudem steht ein Milchglasfilter für eine homogene Ausleuchtung zur Verfügung.

Für Hellfeld- und Phasenkontrastaufnahmen wird ein Kondensor (*Olympus IX2-LWUCD*) mit einer maximalen numerischen Apertur von 0.55 verwendet. In diesem kann die Ringblende (*Olympus IX2-PH2*) platziert werden, die auf das entsprechende Phasenkontrastobjektiv (*Olympus LCACHN40XPH*, 40x Vergrößerung, NA 0.55) abgestimmt ist. Reine Hellfeldaufnahmen werden ohne Phasenring und mit einem Objektiv mit einstellbarer Deckglaskorrektur (*Olympus LUCPLFLN40X*, 40x Vergrößerung, NA 0.60) durchgeführt. Bei beiden Objektiven handelt es sich um Varianten mit großem Arbeitsabstand. Sie eignen sich unter Verwendung eines alternativen Kondensors (*Olympus IX ADU-CD*) auch für Dunkelfeldaufnahmen. Zusätzlich steht ein Ölimmersionsobjektiv (*Olympus PlanApo*, 60x Vergrößerung, NA 1.40) zur Verfügung. Unabhängig von der Höhenarretierung der Objektivfassung kann der Objektivabstand mittels eines zwischen Revolver und Objektiv angebrachten Piezoelements (*Piezosystem Jena MiPos 500*) präzise angepasst werden.

Die Verwendung von Objektiven mit großem Arbeitsabstand ist aufgrund der Verwendung von demontierbaren Klappküvetten (*Hellma QS-106*) aus Suprasil notwendig. Deren

²Da es sich nicht um ein Bauteil von Olympus handelt ist ein maßgenaues Ersetzen der ursprünglichen Beleuchtungseinheit nicht ohne Weiteres möglich.

Höhe beläuft sich auf 1.2 mm. Die Schichtdicke kann variabel zwischen 0.01 mm und 0.5 mm gewählt werden. Bei Verwendung eines Immersionsobjektivs muss ein Fenster der Klappküvette aufgrund des geringen Arbeitsabstandes durch ein dünnes Deckglas (0.17 mm) ersetzt werden. Eine Temperierung der Probe kann durch einen von der Mechanikwerkstatt der Universität Bayreuth angefertigten Einsatz (vgl. Abbildung 3.2) in den Verschiebetisch des Mikroskops erreicht werden. Dabei muss die Klappküvette fest zwischen zwei Kupferscheiben eingebracht werden, auf die eine dritte Kupferscheibe verschraubt wird. Letztere enthält einen Wärmetauscher in Form eines Ringkanals, der mit einem Thermostaten (*Julabo CF31*) verbunden ist. Dieser wird über einen externen Pt100 Widerstand geregelt, der sich in der unteren Kupferscheibe, aber nicht direkt innerhalb der Probe positionieren lässt. Sämtliche Kupferscheiben besitzen mittig eine kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser 1 cm für den optischen Strahlengang.

Durch den rückseitigen Anschluss des Mikroskops, der eigentlich zur Realisierung einer Fluoreszenzbeleuchtung vorgesehen ist, wird ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄ Laser (*Coherent Verdi V5*) mit einer Wellenlänge von 532 nm eingekoppelt. Das verwendete Objektiv dient dabei zusätzlich zur Bildgebung auch zur Fokussierung des Lasers. Mittels eines Systems aus zwei benachbarten, durch Galvanometer angetriebenen Spiegeln (*Cambridge Technology Model 6220*), kann der Laserstrahl bei Bedarf innerhalb der Probenebene computergesteuert verschoben werden. Zwischen Spiegelsystem und Laser wird eine Pockels Zelle verwendet, um die Laserleistung präzise zu steuern. Sie besteht aus einem Modulator (*Linos Phototonics EM512 KDP*) mit einem Röhrenverstärker (*Leysop 5000*), sowie einem passenden Set aus Polarisator und Analysator. Kalibriert wird die Lasermodulation durch die Aufnahme einer spannungsabhängigen Transmissionskurve mit einem Leistungsmessgerät (*Coherent FieldMax II*).

Zur Erfassung der Bilder stehen, je nach Anforderung, verschiedene Kameras zur Verfügung. Hauptsächlich wird eine sCMOS-Monochromkamera (*Tucsen Discovery MH15*) mit einer maximalen Bildaufnahme rate von 48/s bei einer Auflösung von 660x504 Pixeln genutzt. Durch eine native Treiberunterstützung unter Linux-Systemen kann sie integriert in einem Messprogramm (*CamSample*) zusammen mit allen weiteren Bestandteilen des Aufbaus angesteuert werden. Dies ermöglicht eine exakte und automatisierte Dokumentation, bei der jedes Einzelbild einer Aufnahme mit der Information über die eingestellte Laserleistung und die Spiegelposition versehen werden kann. Alternativ dazu kann eine Systemkamera (*Olympus PEN EPL 5 Lite*) mittels eines C-Mount Adapters direkt am Mikroskop verwendet werden. Im Bereich von Farbbildern für Fluoreszenzaufnahmen zeigt diese sich vielen deutlich kostspieligeren Mikroskopiekameras überlegen. Bei Experimenten mit komplexer Veränderung der eingestrahlten Laserleistung ist sie aufgrund der mangelnden Abstimmung mit der Ansteuerung des Aufbaus jedoch ungeeignet. Alle Aufnahmen aus Fluoreszenzmessungen wurden mit dieser Kamera angefertigt. Kurz vor Ende dieser Arbeit wurde das Repertoire an verfügbaren Kameras um eine USB 3.0 Kamera (*Ximea XiQ MQ013MG-ON*) mit hoher Zeitauflösung erweitert. Damit sind bei Begrenzung des auszulesenden Sensorbereichs auch Aufnahme rates von bis zu 1000/s möglich.

Für den Zweck der Beobachtung fluoreszierender Polystyrolteilchen In Mikrokanälen wird ein rein kommerzieller Aufbau (*Leica SP*) mit einem Standardfiltersatz und einer

Beleuchtung durch eine 100 W Quecksilberdampfampe verwendet.

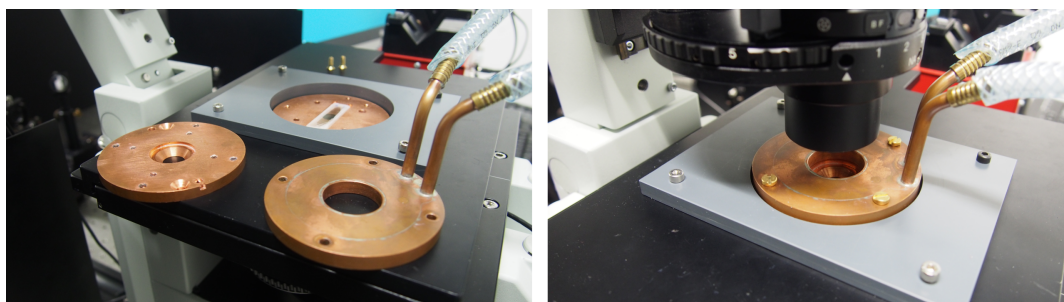


Abbildung 3.2: Temperierbarer Probenhalter auf dem Objektisch eines Olympus IX 71.

3.3.3 Probenpräparation

Generell ist das Vorgehen bei der Präparation einer im oben beschriebenen Aufbau zu untersuchenden Probe abhängig von deren Zusammensetzung. Dabei kann grundsätzlich nach einem Schema vorgegangen werden, das in Abbildung 3.3 am Beispiel einer hochmolekularen und somit hochgradig verschlauften Lösung von Polystyrol und Toluol abgebildet ist. Im Detail ergeben sich Korrekturen, die individuell an die Zusammensetzung der Probe angepasst werden müssen. Die Unterseite einer demontierbaren Küvette (1) dient als Ausgangspunkt und in einem ersten Schritt ist es notwendig, die verwendeten Kolloide in die Polymerlösung einzubetten. Da diese in wässriger Lösung vorliegen, ist im Falle einer Probe in einem unpolaren Lösungsmitteln ein Umweg nötig. Dazu wird eine kleine Menge Polymerlösung (3) auf die Küvette gegeben und glatt gestrichen (3)³. Danach ist abzuwarten, bis das Lösungsmittel restlos verdampft ist (4). Dabei sollte die Probe abgedeckt werden, um eine Ablagerung von Staub zu verhindern. Auf der zurückbleibenden hydrophoben Polymerschicht (5) werden dann einer oder mehrere Tropfen (ideal sind jeweils etwa 5 μL) der Kolloidlösung aufgebracht (6). Nach drei bis zehn Minuten (über diese Wartezeit ist die Kolloidkonzentration regulierbar) kann die Flüssigkeit mit einem faserfreien Papiertuch entfernt werden (7). Nach Aufbringen der Probe (8) wird die Küvette verschlossen (9) und anschließend mit Parafilm versiegelt (10 & 11). Durch Klammern (12) kann während der Zeit zwischen Präparation und Messung ein zusätzlicher mechanischer Druck ausgeübt werden, um die Dichtigkeit zu erhöhen und die Verdunstung des Lösungsmittels durch die Kontaktfläche der Klappküvette hindurch zu unterbinden.

Bei wässrigen Proben kann prinzipiell auf Schritt (2)-(5) verzichtet werden, da keine hydrophobe Schicht zurückbleibt. Bringt man die Kolloidlösung, wie in (6) gezeigt, direkt auf die Glasoberfläche auf, führt dies mit zunehmender Wartezeit zwischen Schritt (6) und (7) jedoch auch zu einer irreversiblen Sedimentation der Teilchen auf die Glasoberfläche, die bei der Sedimentation auf eine Polymerschicht durch diese verhindert wird. Prinzipiell lässt sich das beschriebene Verfahren daher auch bei wässrigen Proben gut anwenden.

³Bei einer geeigneteren Geometrie der Küvette könnte dieser Schritt durch *spin coating* verbessert werden.

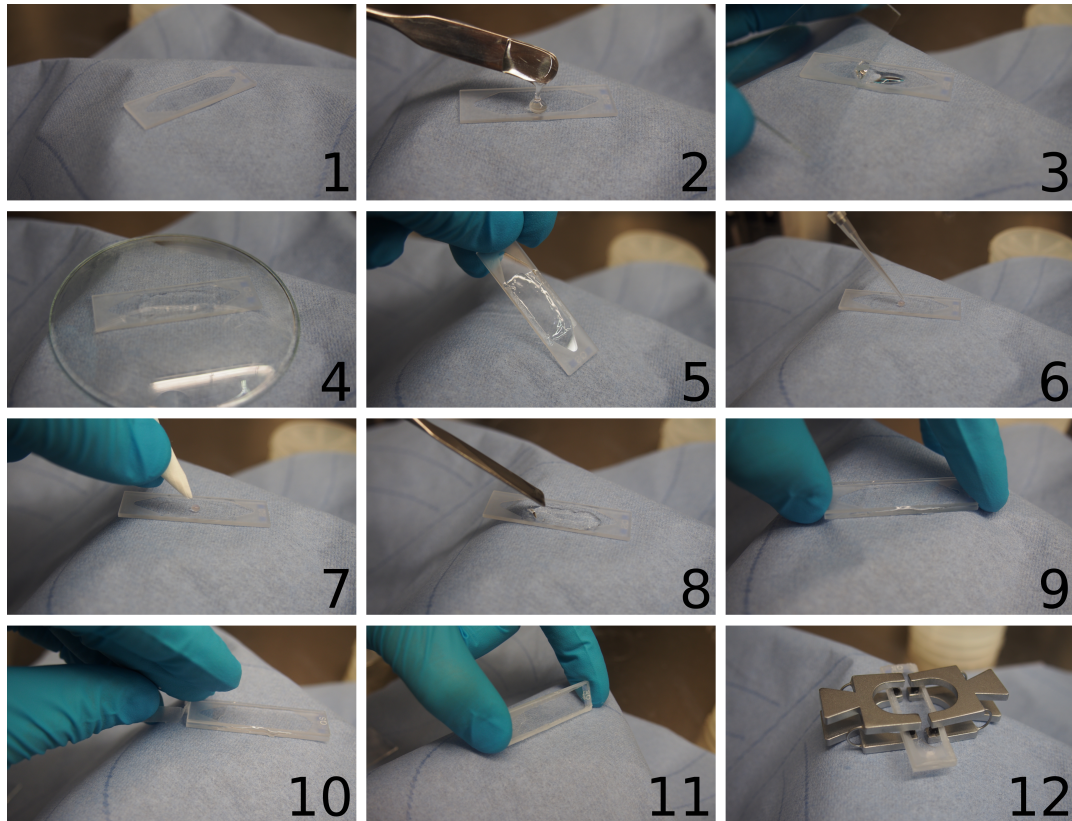


Abbildung 3.3: Probenpräparation (Mikroskop) in Einzelschritten am Beispiel einer hochmolekularen Lösung von Polystyrol in Toluol. (1)-(5): Aufbringen einer dünnen Polymerschicht auf die Küvette. (6) bis (7): Transfer von Kolloiden in wässriger Lösung durch Sedimentation. (8) - (12): Aufbringen der Probe und Versiegelung der Küvette. Weitere Details im Text.

Dabei ist zu beachten, dass die Kolloidlösung darauf zerfließt, da es sich nicht mehr um eine hydrophobe Schicht handelt. Zudem sollte bei der Verdampfung aus Schritt (4) beachtet werden, dass eine vielfach längere Wartezeit benötigt wird, sofern dieser Schritt nicht bei reduziertem Druck durchgeführt wird. Alternativ ist es möglich, die Kolloidlösung direkt auf das Glas aufzubringen, vor Aufbringen der Probe aber nur einen Teil der Restflüssigkeit zu entfernen.

Durch die große Scherviskosität hochmolekularer Polymerlösungen sind diese bereits im einstelligen Prozentbereich derart zähflüssig, dass ein Transfer mit einer Pipette nicht mehr handhabbar ist. Das Aufbringen der Probe durch einen Spatel ist dann die einzige praktikable Möglichkeit, macht es aber unmöglich, das Volumen der Lösung genau zu dosieren und auf das von der Küvette fassbare Volumen abzustimmen. Eine zu geringe Menge verändert die Probengeometrie und führt zudem zu freiem Gasvolumen innerhalb des abgeschlossenen Volumens. Wird zu viel Probe aufgetragen, fließt diese dagegen bei Aufbringung der oberen Küvettenhälfte in die Kontaktflächen der beiden Küvettenhälften und erschwert damit deren Versiegelung.

Konzentrationsänderung durch die Präparation Aufgrund der verwendeten Methode lässt sich nicht verhindern, dass die Polymerkonzentration innerhalb der Küvette gegenüber der nominellen Konzentration der verwendeten Probe erhöht ist. Die zu erwartende Konzentrationserhöhung ist dabei grundsätzlich proportional zum Verhältnis aus dem Volumen der eingetrockneten Polymerlösung und des Volumens der darauf aufgetragenen Probe. Da das einzutrocknende Volumen nicht beliebig klein gewählt werden kann, das Volumen der Küvette aber beschränkt (35 μL bei einer Schichtdicke von 200 μm) ist, ist durchaus damit zu rechnen, dass die tatsächliche Konzentration um bis zu 15 % höher ist, als die nominelle Konzentration der Probe. Aufgrund der abweichenden Präparation ohne Eintrocknen gilt dies nicht für wässrige Proben.

Auf eine durchgehende Überprüfung des Gewichts der Küvette während der Präparationsschritte wurde verzichtet. Die zu erwartende Gewichtszunahme durch die eingetrocknete Polymerschicht liegt nur für hohe Konzentrationen ($> 2\%$ bei 5 μL) oberhalb der Genauigkeit der Waage (0.1 mg). Für solche Proben bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, für die einzutrocknende Schicht eine Polymerlösung niedrigerer Konzentration zu verwenden. Das wiederum birgt aber die Gefahr, durch eine mögliche Kontamination dieser niedriger konzentrierten Probe die Messungen zahlreicher anderer Proben zu verfälschen.

Da die Messungen mit PS/Toluol nicht zu Ergebnissen führen, aus denen quantitativ eine exakte Konzentrationsabhängigkeit abgeleitet wird, wird die mögliche Konzentrationsabweichung als akzeptabel betrachtet.

Dichtigkeit Wegen der geringen Schichtdicken der Klappküvetten ist das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen der Probe relativ groß. Gerade deshalb stellt die Versiegelung in der Praxis eine sehr große Herausforderung dar und Mängel führen in Messungen zu einer sichtbaren Drift in die Vorzugsrichtung der Lösungsmittelverdampfung. Bei wässrigen Proben kann dies durch Aufbringen eines Silikonöls auf die Kontaktflächen auf Kosten einer diffizilen Handhabung der Küvette weitgehend verhindert werden. Eine Übertragung dieses Verfahrens auf ein organisches Lösungsmittel, wie Toluol, bei dem an die Abdichtung aufgrund des deutlich höheren Dampfdrucks höhere Anforderungen gestellt werden müssen, ist jedoch allein schon aufgrund der Löslichkeit dieser Substanzen nicht möglich. Das außenseitige Verkleben der Küvetten mittels eines zweikomponentigen Epoxidharzklebstoffes hat sich nach anfänglicher Anwendung als unpraktisch erwiesen. Da die Küvette an sich nur etwas mehr als zwei Millimeter hoch ist, lässt sich der Klebstoff nicht zuverlässig und präzise dosieren. Zudem ist die vollständige Entfernung bei der Reinigung der Küvette nur unter großem Aufwand zu erreichen. Galinstan, eine flüssige Metalllegierung mit ähnlichen Eigenschaften wie Quecksilber, perlt an der Küvettenoberfläche ab und ist ebenfalls ungeeignet. Wie in den Schritten (10) und (11) gezeigt, kann Parafilm relativ problemlos an der Außenseite der Küvette aufgebracht werden, ohne den optischen Pfad zu beeinflussen. Eine derartige Abdichtung mindert die Durchlässigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln hinreichend genug um Messungen zu ermöglichen. Dennoch ist eine vollständige Dichtigkeit nicht gegeben und eine Verbesserung des Verfahrens sinnvoll.

3.4 Trübungsmessung

Phasenübergänge mehrkomponentiger Flüssigkeit können durch Trübungsmessung untersucht werden. Inhomogenitäten in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht führen zu starker Streuung und somit zu einer reduzierten Lichttransmission. Zwei

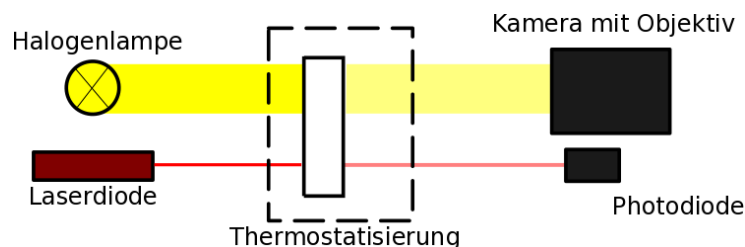


Abbildung 3.4: Versuchsprinzip Trübungsmessung. Bei der orts aufgelösten Betrachtung der Trübung mit einer CCD-Kamera wird die Probe über ein Wasserbad konstanter Temperatur erwärmt. Sofern die transmittierte Intensität einer roten Laserdiode detektiert wird, nutzt man zur Temperierung einen Messingblock der mit einem Durchlaufthermostaten verbunden ist. Beide hier skizzierten Möglichkeiten zur Messung der Trübung einer Probe werden unabhängig voneinander und nicht, wie im Bild suggeriert, simultan durchgeführt.

mögliche Verfahren sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Für die quantitative Bestimmung makroskopischer Entmischungsdynamik wird die durch eine Probe transmittierte Intensität einer roten Laserdiode mit einer Photodiode aufgenommen. Dabei befindet sich die Probe in einem Messingblock, der über einen Durchflussthermostaten (*Julabo F31-C*) temperiert wird. Über einen entsprechend platzierten Pt100-Widerstand wird auf die Temperatur innerhalb des Blockes geregelt. Mit vorher festgelegten Heizraten (Größenordnung 5 K/h) wird dann konzentrationsabhängig diejenige Temperatur bestimmt, bei der die relative Transmission auf 50 % abgesunken ist.

Alternativ dazu kann genauer untersucht werden, wie sich die Temperaturdifferenz zur Phasenübergangstemperatur auf die Entmischungsdynamik auswirkt, wenn man die Probe in ein temperiertes Wasserbad einer vorgegebenen Temperatur einbringt. Die Temperierung selbst erfolgt über eine Heizplatte (*Störk Präzitherm*), die Kontrolle der Temperatur durch ein Kontaktthermometer im Wasserbad. Über eine Kamera mit Objektiv (*Tucsen ISH3000*, *Spacecom CCTV Lens 8-1*), die auf das Probenvolumen fokussiert ist, kann dann die Trübung orts- und zeitaufgelöst in der Küvette betrachtet werden. Nach anschließendem Abkühlen und einer Wartezeit bis zur Equilibrierung wird dies dann für weitere Temperaturen wiederholt. Dieses Vorgehen ist in quantitativer Hinsicht wesentlich ungenauer als die Transmissionsdetektion einer Laserlichtquelle, bietet aber gleichzeitig eine direktere und insbesondere orts aufgelöste visuelle Information.

3.5 Dynamische Lichtstreuung

3.5.1 Methodik

Durch die Untersuchung der dynamischen Lichtstreuung einer binären Polymerlösung lassen sich Aussagen über deren Massendiffusion treffen. Grundlage ist die Streuung an Brechungsindexfluktuationen innerhalb der Probe. Durch eine zeitliche Autokorrelation der Streuintensität (intermediäre Streufunktion) $S(\vec{q}, t)$ lässt sich feststellen, wie langlebig derartige Fluktuationen sind. Es gilt dabei im allgemeinen ein multiexponentieller Zerfall der Feldautokorrelationsfunktion

$$g_1(t) = \frac{S(\vec{q}, t)}{S(\vec{q}, 0)} = \frac{\sum_i c_i M_i \exp(-D_i q^2 t)}{\sum_i c_i M_i}. \quad (3.1)$$

Für hinreichend monodisperse Proben lässt sich vereinfachend ein monoexponentieller Zerfall mit

$$g_1(t) = \exp(-D q^2 t) \quad (3.2)$$

annehmen und eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist über die Beziehung

$$\lim_{q \rightarrow 0} (\log \tau^{-1} = \log D + \log q^2) \quad (3.3)$$

möglich.

Zusätzlich zu einem multiexponentiellen Verhalten aufgrund von Polydispersität zeigen verschlaufte Polymerlösungen oftmals mehrere langsame Moden, über deren Ursprung bisher keine Einigkeit herrscht. Sie werden auf Reptation und die Diffusion von Zwischenräumen zwischen Verschlaufungen sowie größeren Clustern zurückgeführt[123], können aber auch schlichtweg durch Verschmutzungen verursacht sein und werden in dieser Arbeit nicht weiter thematisiert, da sie nicht im Fokus der Untersuchungen stehen.

3.5.2 Aufbau

Die Messungen werden mit einer kommerziellen ALV-Lichtstreuanlage, die sich sowohl für statische als auch dynamische Lichtstreuung eignet, durchgeführt. Deren Goniometer erlaubt einen Winkelbereich von 30°-150° und aufgrund zweier simultan betriebener Detektoren (Pseudo-Kreuzkorrelation) im gleichen Winkel (Avalanche Photodioden, EG&G) werden Störeinflüsse (Afterpusling, Totzeit) verhindert. Aufgrund der Probenplatzierung in einer temperierbaren Halterung kann unter Verwendung eines Thermostaten (*Lauda Proline RP 845*) temperaturabhängig gemessen werden. Die maßgebliche Datenverarbeitung geschieht direkt in einem digitalen Korrelator (*ALV-5000*), der über das gleichnamige Messprogramm gesteuert und ausgelesen werden kann. Bei den für diese Arbeit untersuchten Proben wurden die Relaxationszeiten aus der exponentiellen Abhängigkeit in Gleichung 3.1 (schnelle Mode) direkt über diese Software bestimmt. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde basierend auf diesen Daten durch Auswertung von Gleichung 3.3 erreicht.

3.6 Finite-Elemente-Methode

Randwertprobleme physikalischer Modelle sind lediglich für sehr einfache Geometrien analytisch lösbar. Komplizierte Probleme werden häufig numerisch mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) untersucht. Deren Grundidee ist es, eine kontinuierliche Geometrie zu diskretisieren und aus Einzelementen zu rekonstruieren, für die die anzuwendenden Gleichungen einfacher zu lösen sind[124]. Aus der Gesamtmenge an Einzelgleichungen aller Elemente entsteht ein System aus partiellen Differentialgleichungen, das durch Linearisierung und Methoden der Variationsrechnung, wie dem Galerkin-Verfahren, gelöst werden kann.

Das Vorgehen im Rahmen der FEM folgt in der Regel stets einigen klar voneinander abzugrenzenden Schritten. Im ersten, als Präprozessor bezeichneten Schritt, wird ein passendes Analysemodell erstellt. Voraussetzung dafür ist ein digitales Modell, z.B. in Form einer CAD-Datei, das in ein Netz aus finiten Elementen (Mesh) umgerechnet werden kann. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen wurde das frei verfügbare Programm *gmsh*[125] verwendet, in dem es möglich ist, eine Geometrie basierend auf vorgegebenen Stützpunkten aufzubauen und anschließend zu diskretisieren. Die Dimension der Geometrie wird dabei schrittweise erhöht und Punkte werden durch gerade oder krummlinige Linien miteinander verbunden. Diese begrenzen dann Flächen, welche wiederum Volumina einschließen. Ein großer Vorteil dieses Programms ist die Möglichkeit, Geometrien aus parametrisierbaren Textdateien zu generieren und diese dann allein durch eine Anpassung der Parameterwerte in einer Textdatei zu modifizieren. Für komplizierte Geometrien bedeutet dies allerdings einen immensen Aufwand und die Verwendung einer kommerziellen CAD-Gesamtlösungen ist als sinnvoller zu erachten.

Die Qualität der diskreten Reproduktion der Geometrie beeinflusst die Verwertbarkeit der späteren numerischen Rechnung immens. Inwieweit ein generiertes Mesh gut genug ist, um in einer darauf durchgeführten Simulation ein verlässliches Ergebnis zu erhalten, ist in der gängigen Literatur ausgiebig diskutiert. Aus einem Mesh können zahlreiche Kenngrößen berechnet werden, die allesamt ein individuelles Maß für dessen Qualität darstellen. Deren Definitionen selbst unterscheiden sich wiederum für unterschiedliche Mesh-Elemente. Eine breit akzeptierte und verwendete Kenngröße für tetraedrische Elemente ist

$$\eta = \frac{V^{\frac{2}{3}}}{\sum_i l_i^2}. \quad (3.4)$$

Dabei entspricht V dem Volumen des tetraedrischen Elements, l_i der Länge der i -ten Kante eines solchen Elements. Betrachtet wird dann der über die gesamte Geometrie geringste Wert, der für η ermittelt wird. Die Definition aus Gleichung 3.4[126] ist diejenige, die auch im Programm *matlab* verwendet wird. Eine Übersicht über die zahlreichen Modifikationen dieser Definition (angepasst auf spezifische Probleme) findet sich in Referenz [127]. Abgesehen davon ergeben sich aber noch zahlreiche weitere Qualitätskriterien, wie z.B. der maximale Winkelbereich an den Kanten eines Elements oder das maximale Verhältnis zweier Volumina, die sich an einem Knoten im Netz berühren. Alle für diese

Arbeit generierten Netze wurden auf Qualitätskriterien, insbesondere Gleichung 3.4, hin überprüft.

Ebenfalls Teil des Präprozessors ist die Zuweisung von Materialwerten, physikalischen Gleichungen und Rand- sowie gegebenenfalls Anfangsbedingungen in den betroffenen Teilen des generierten Netzes. Dies wurde wie die daraus folgenden Berechnungen mit dem Programm *ElmerFEM*[128] durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein ebenfalls frei verfügbares Softwarepaket, das neben der Lösung einfacher Probleme auch multiphysikalische Fragestellungen, also die Kopplung mehrerer Gleichungen, erlaubt. Generell kann dabei zwischen direkten und iterativen Lösungsverfahren gewählt werden, wobei Erstere nur für sehr kleine lineare Systeme einsetzbar sind. In einer möglichst einfachen Abstraktion löst man ein lineares Gleichungssystem der Form

$$Ax = b, \quad (3.5)$$

bei dem A von der Ordnung $n \times n$ und x und b von der Ordnung $n \times 1$ sind, durch eine Präkonditionierung im Krylov Unterraum[129]. Dabei handelt es sich um eine etablierte Vorgehensweise zur Lösung linearer Gleichungssysteme in denen dünn besetzte Matrizen vorkommen, die Matrix-Matrix Operationen vermeidet. Die explizite Methode zur Umsetzung dieses Verfahrens ist frei wählbar, wobei standardmäßig auf das Verfahren bikonjugierter Gradienten (BiCG) zurückgegriffen wird. Als Abbruchkriterium für die Konvergenz dieses Verfahrens mit einem vorher festlegbaren Grenzwert ϵ wird

$$\frac{\|Ax - b\|}{\|b\|} \leq \epsilon \quad (3.6)$$

genutzt.

Im finalen Schritt erfordert die FEM eine geeignete Visualisierung der Ergebnisse zur Ermöglichung von Diskussion und Evaluation der Simulation sowie einer entsprechenden Aufarbeitung. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit *paraview* verwendet[130], das eine übersichtliche farbkodierte Darstellung der Lösung dreidimensionaler Probleme erlaubt. Zudem ist damit eine verlässliche Interpolation bei der Extraktion von Schnittebenen in dreidimensionalen Strukturen möglich. Sämtliche Daten können im .csv-Format exportiert und dann weiterverarbeitet werden.

Sind die Ergebnisse unzureichend präzise, unstimmig oder schlichtweg nicht zu verwenden, sieht die FEM-Analyse eine Anpassung der ursprünglichen Diskretisierung unter Einarbeitung der durch die Simulation erhaltenen Erkenntnisse vor. Häufig ist dabei eine Veränderung des generierten Netzes mit besserer Ortsauflösung an wichtigen Knoten nötig.

3.7 Positions- und Geschwindigkeitsbestimmung von Nanopartikeln

Einzelteilchenverfolgung Mikro- und Nanopartikel sind nur dann als Markerteilchen sinnvoll einsetzbar, wenn die entsprechenden Werkzeuge existieren, um ihre Position oder

ihre Geschwindigkeit zu extrahieren. Ist deren Konzentration hinreichend klein und die Zeitauflösung des Datensatzes hinreichend groß, kann man einzelne Teilchen identifizieren und verfolgen. Eine solche Einzelteilchenverfolgung kann sehr einfach durchgeführt werden, indem man für jedes (absorbierende) Teilchen das dunkelste Pixel als dessen Position annimmt. Ein solches Vorgehen beschränkt die Auflösung und die Unsicherheiten aber auf höchstens ein Pixel und ist daher meistens nicht ausreichend. Weitaus präziser ist die Positionsbestimmung durch die Anpassung einer zweidimensionalen gaußförmigen Glockenkurve der Form

$$f(x, y) = A - B \cdot \exp\left(\left(\frac{x - x_0}{w_x}\right)^2 + \left(\frac{y - y_0}{w_y}\right)^2\right). \quad (3.7)$$

In der Praxis wird dazu das Programm *wk_tracking2* verwendet, das es erlaubt in einer graphischen Oberfläche alle zu verfolgenden Teilchen zu markieren und die Größe des Fitbereichs festzulegen. Dieser wird nach jedem Zeitschritt symmetrisch um die letzte ermittelte Teilchenposition aufgespannt. Die tatsächliche Anpassung wird extern unter Zuhilfenahme der in *gnuplot* integrierten Fitroutinen durchgeführt und ermöglicht somit eine flexible und schnelle Anpassung der Fitfunktion ohne Kompilierung des eigentlichen Programms. Die durch dieses Verfahren mögliche Genauigkeit wird von Schwaiger[112] allgemein mit 0.2 Pixel angegeben. Um dies zu verifizieren wurde eine Reihe von numerischen Untersuchungen durchgeführt, die in Anhang D detailliert dargestellt werden. Diese umfassen den Einfluss zahlreicher Parameter, unter anderem des Rauschens des Kamerasensors, des Bildkontrastes, sowie der gewählten Auflösung. Um die gewünschten Parameter unabhängig voneinander zu untersuchen wurde das Bild eines Goldteilchens digital unter Annahme punktförmiger Teilchen über die Punktspreizfunktion der abbildenden Optik erzeugt. Auf derartig simulierte Messungen wurde dann das Fitverfahren angewendet und die Streuung der Ergebnisse analysiert. Aufgrund der für diese Abhandlung an dieser Stelle zu umfangreichen Beschreibung (s. Anhang D) werden hier nur die zentralen Erkenntnisse aufgegriffen.

Obwohl eine Genauigkeit von 0.2 Pixel eine gute Abschätzung ist, lässt sich bei guter Abbildungsqualität und niedrigem Kamerarauschen davon ausgehen, dass durchaus auch geringere Werte von bis zu 0.1 Pixel erreicht werden können. Wichtig ist dabei, bei möglichst optimiertem Kontrast den Dynamikumfang der Kamera nur zu etwa 80 % auszunutzen, um auch innerhalb des Rauschumfangs des Kamerasensors weder unter- noch überbelichtete Pixel zu erzeugen. Insbesondere die Überbelichtung des Untergrunds führt zu einem großen Fehlereinfluss, da der Abfall der Flanken der Abbildung des Teilchens in seiner Form verfälscht wird.

Stellt sich im experimentellen Fall die Wahl zwischen Verwendung der maximalen Auflösung des Kamerasensors und der Vereinigung mehrerer Sensorpixel durch ein *binning* Verfahren, so sollte die volle Auflösung nur dann gewählt werden, wenn der Dynamikumfang gleichermaßen ausgenutzt werden kann. Für die rechnerische Ermittlung der Teilchenposition ist dies das wichtigste Kriterium.

Die Größe des Fitbereichs beeinflusst die Positionsgenauigkeit nur marginal, sofern das verfolgte Teilchen räumlich genug von anderen Teilchen getrennt werden kann und der

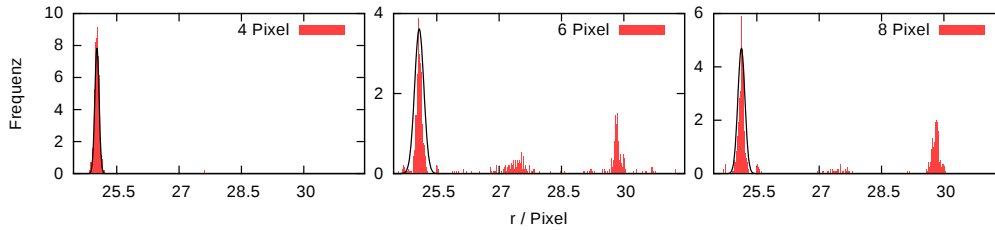


Abbildung 3.5: Positionsecho bei der Wahl zu großer Fitbereiche. Aufgetragen sind die relative Häufigkeit der bestimmten Position (Abstand vom Koordinatenursprung) für zwei Teilchen im Abstand von etwa 4.5 Pixeln. Nur wenn die Größe des Fitbereichs (hier parametrisiert) kleiner als dieser Abstand ist, kann eine eindeutige Zuordnung gewährleistet werden. Zusätzlich zu einem Sprung zwischen den beiden vorhandenen Teilchen tritt ein mittiges Echo auf, das keinem tatsächlichen Teilchen entspricht.

gewählte Bereiche zumindest dem Durchmesser der Teilchenabbildung entspricht. Ist der Fitbereich so groß, dass ein zusätzliches Teilchen innerhalb dieses Bereiches aufzufinden ist, kommt es zu Positionsfehlbestimmungen. Zusätzlich zu einem wiederholt auftretenden Sprung zwischen den beiden tatsächlichen Teilchenpositionen tritt auch eine Art Echo zwischen den beiden Teilchen auf. Bei zwei nahen Teilchen führt das dazu, dass die bestimmte Position zwischen drei Koordinatenpaaren pendelt, wie es in Abbildung 3.5 dargestellt wird.

Beobachtet man diffusive Teilchen muss man beachten, dass durch das Rauschen der Positionsbestimmung für kurze Zeiten eine scheinbare Subdiffusion sichtbar wird. Dieser Effekt entsteht dadurch, dass der Fehler der Positionsbestimmung dann in der Größenordnung des mittleren Verschiebungsquadrats liegt.

Kreuzkorrelation der Ensembleabbildung Für hohe Teilchenkonzentrationen ist eine Identifizierung einzelner Teilchen mangels Unterscheidbarkeit quasi unmöglich und sichtbar ist lediglich die Ensemblebewegung. Eine Information über ihre Geschwindigkeit kann jedoch aus ihrer kollektiven Bewegung ermittelt werden. Über die Methode der *particle image velocimetry* kann aus der Kreuzkorrelation von Bildern verschiedener Zeitabstände die mittlere Fortbewegungsgeschwindigkeit innerhalb der Fläche der gewählten Bildgröße ermittelt werden. Dies ist sogar dann möglich, wenn die entsprechenden Teilchen weit unterhalb der optischen Auflösungsgrenze und im Mikroskop dadurch nicht direkt sichtbar sind[131]. Dabei kann die Kreuzkorrelation bei möglichst weit geschlossener Aperturblende allein aus dem durch die Streuung generierten Specklemuster der Teilchen berechnet werden.

4 Zeitabhängige radiale Temperatur- und Konzentrationsfelder

Der folgende Abschnitt behandelt die Zeitentwicklung der Konzentrations- und Temperaturfelder in einer binären Polymerlösung. Dabei wird zunächst auf eine idealisierte, später auf eine annähernd realistische Geometrie eingegangen. Es werden sowohl analytische und numerische, als auch phänomenologische Ansätze verwendet. Motiviert wird dies aus dem bisher fehlenden Verständnis der zeitlichen Entwicklung der in Abschnitt 2.4 beschriebenen, thermophoretischen Netzwerkverschiebung. Die wichtigste Arbeitsgleichung ist dabei die bereits in Gleichung 2.14 eingeführte erweiterte Gleichung für die Diffusionsstromdichte

$$\vec{j} = -\rho D \nabla c - \rho c (1 - c) D_T \nabla T. \quad (4.1)$$

4.1 Grundlagen

Im Allgemeinen wird die zeitliche Veränderung eines Konzentrationsfeldes durch das zweite Ficksche Gesetz,

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c(\vec{r}, t) + Q(\vec{r}, t), \quad (4.2)$$

beschrieben. Diese Gleichung ist aus der Diffusionsgleichung abgeleitet und gilt unter der Bedingung, dass die Gesamtmasse erhalten bleibt. Für die erweiterte Diffusionsgleichung aus Gleichung 4.1 gilt dann für den Zusatzterm

$$Q(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{j}_T = \nabla \cdot (c (1 - c) (D_T \nabla T)). \quad (4.3)$$

Es wird hier bewusst darauf verzichtet, $Q(\vec{r}, t)$ als Quellterm zu bezeichnen. Eine solche Nomenklatur suggeriert leicht, dass aufgrund dieses zusätzlichen Terms Masse erzeugt (Quelle) oder vernichtet (Senke) wird. Dies ist aufgrund der Massenerhaltung und der Kontinuitätsgleichung insgesamt in einem abgeschlossenen Volumen nicht möglich. Mathematisch gesehen wirkt der Zusatzterm an jedem Ort \vec{r} als Quelle oder Senke, da durch ihn die Massenbilanz unabhängig vom Fickschen Diffusionsstrom verändert wird. Insgesamt muss aber gelten, dass die Bilanz aller lokalen Senken und Quellen keine Änderung der Gesamtmasse ergibt.

Der Thermodiffusionskoeffizient ist in einer binären Lösung isotrop und besitzt keine explizite Ortsabhängigkeit. Eine solche erhält er jedoch implizit durch das ortsabhängige Temperaturfeld. Vernachlässigt man diese Abhängigkeit ergibt sich zunächst

$$Q(\vec{r}, t) = c(1 - c) D_T \nabla^2 T + D_T \nabla T \cdot \nabla (c(1 - c)). \quad (4.4)$$

4 Zeitabhängige radiale Temperatur- und Konzentrationsfelder

Geht man zusätzlich davon aus, dass alle entstehenden Konzentrationsgradienten sehr klein sind, ergibt sich mit $\nabla (c(1 - c)) = \vec{0}$ dann

$$Q(\vec{r}, t) = c(1 - c)D_T \nabla^2 T. \quad (4.5)$$

Das stationäre Temperaturfeld um eine punktförmige Heizquelle lässt sich, wie bereits in Gleichung 2.61 dargestellt, in hinreichender Entfernung mit der einfachen Proportionalität zum inversen Abstand

$$T(r) \propto r^{-1} \quad (4.6)$$

beschreiben. In sphärischer Symmetrie gilt dann:

$$Q_T(r, t) \propto \nabla^2 T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T(r)}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.7)$$

Aus dieser Beziehung folgt unmittelbar, dass aus einem stationären, ideal sphärischen Temperaturgradienten kein Zusatzterm über das gesamte Probenvolumen hinweg hervorgeht. Ein Konzentrationsgradient kann daher nur von den geometrischen Rändern her wachsen. Sobald jedoch eine anfängliche Konzentrationsverschiebung entstanden ist, ergibt sich ohne die Vereinfachung aus Gleichung 4.5 ein Zusatzterm der Form

$$Q(r, t) = -\frac{PD_T}{4\pi\kappa r^2} \nabla (c(1 - c)). \quad (4.8)$$

In der Vereinfachung einer halbumendlichen Geometrie ist zum Zeitnullpunkt ein Wachstum nur vom Koordinatenursprung $r = 0$ aus möglich. Dort findet sich die zunächst einzige Kugelschale im Raum, an der die Massenstrombilanz nicht verschwindet. Für endliche Zeiten wächst dieser Effekt dann durch den initiierten Konzentrationsgradienten weiter und $Q(r, t)$ nimmt mit zunehmender Zeit in seiner Amplitude und räumlichen Ausdehnung zu.

4.1.1 Zeitabhängigkeit des Temperaturfeldes

Inwiefern die Zeitentwicklung des Temperaturfeldes tatsächlich zu vernachlässigen ist, kann über eine exaktere Betrachtung überprüft werden. Für das zeitabhängige Temperaturfeld um ein geheiztes Kolloid gilt wie in Gleichung 2.60 dargestellt:

$$T(r, t) = \frac{P}{4\pi\kappa} \cdot \frac{1}{r} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{r - R}{\sqrt{4D_{th}t}} \right) \quad (4.9)$$

Mit Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit entsteht ein nicht verschwindender Zusatzterm. Hierbei wurde für das Temperaturfeld die Näherung $r \gg R$ benutzt. Mit der Vereinfachung aus Gleichung 4.5 ergibt sich dann

$$Q(r, t) = c(1 - c)D_T \frac{P}{\kappa} \cdot \frac{1}{(2\pi D_{th}t)^{3/2}} \exp \left(-\frac{r^2}{4D_{th}t} \right). \quad (4.10)$$

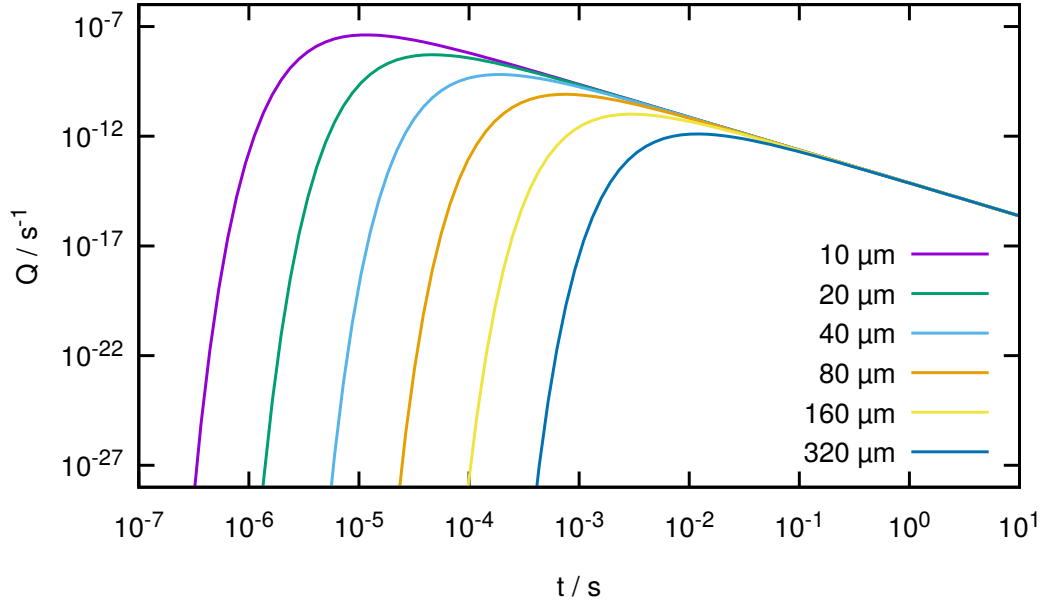


Abbildung 4.1: Zeitabhängiger Zusatzterm des Konzentrationsfeldes nach Gleichung 4.10. Für die thermische Diffusivität von Wasser ($D_{th} = 1.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) ergeben sich zeitabhängige Zusatzterme, deren maximale Amplitude mit dem Abstand abklingt. Auch sehr nahe an der Quelle des Temperaturfeldes erzeugt dessen Zeitabhängigkeit lediglich einen Zusatzterm mit einer Stärke von weniger als $1 \times 10^{-7} \text{ /s}$. Das entspricht bei einer Konzentration von $c = 0.01$ einer relativen Konzentrationsänderung von $1 \times 10^{-4} \text{ /s}$. Gewählt sind hierbei: $P = 1 \text{ mW}$, $c_0 = 0.03$ sowie $\kappa = 0.6 \text{ W/(m K)}$.

Für Wasser (thermische Diffusivität $D_{th} = 1.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [89], $\kappa = 0.6 \text{ W/(m K)}$, $c_0 = 0.03$) sind die zeitabhängigen Zusatzterme für einige Abstände in Abbildung 4.1 dargestellt. Aufgrund der maximal erreichten Stärke von $10 \times 10^{-7} \text{ /s}$ (bei $P = 1 \text{ mW}$) auch bei sehr geringer Entfernungen zur Heizquelle lässt sich dieser Einfluss vernachlässigen, da bei einer Konzentration von $c = 0.01$ eine maximale relative Änderung von $1 \times 10^{-4} \text{ /s}$ über einen Zeitraum von $1 \times 10^{-5} \text{ s}$ zu erwarten ist.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten

Neben der Zeitabhängigkeit des Temperaturfeldes führt auch die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten zu einem Zusatzterm für das Konzentrationsfeld. Zur Abschätzung, inwieweit dieser bemerkbar ist, wird für diesen das Modell der thermischen Aktivierung in Polymermischungen angesetzt[132]. Es gilt:

$$D_T(T) = D_T^0 \exp\left(-\frac{T_a^{Dr}}{T}\right) \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnet T_a^{Dr} eine Aktivierungstemperatur, die von Rauch[41] mit einem Wert zwischen $T \approx 800 \text{ K}$ und $T \approx 1900 \text{ K}$ angegeben wird. In einem sphärischen Temperatur-

feld folgt dann:

$$D_T(r) \cdot \nabla T = -D_T^0 \exp\left(-\frac{T_a^{D_T}}{\frac{P}{4\pi\kappa r} + T_0}\right) \cdot \frac{P}{4\pi\kappa r^2} \quad (4.12)$$

Nach Gleichung 4.3 ergibt sich für die Näherung eines instantan aufgebauten Temperaturfeldes dann

$$Q(r) = c(1-c) \left(\nabla D_T(r) \cdot \nabla T + D_T(r) \nabla^2 T \right) - D_T(r) T(r) \nabla (c(1-c)). \quad (4.13)$$

Der letzte Term entspricht dem Wachstum des Gradienten von den Rändern der Geometrie aus (vgl. Gleichung 4.8). Dieser wird hier nicht weiter diskutiert, da er bereits $\nabla (c(1-c)) \neq 0$ voraussetzt. Es dominiert dann der divergierende Beitrag des Temperaturfeldes. Der mittlere Term entfällt wiederum aufgrund der Quellenfreiheit eines r^{-1} -Feldes. Es verbleibt:

$$Q(r) = c(1-c) D_T^0 \left(\frac{P}{4\pi\kappa r^2 \left(\frac{P}{4\pi\kappa r} + T_0 \right)} \right)^2 T_a^{D_T} \exp\left(-\frac{T_a^{D_T}}{\frac{P}{4\pi\kappa r} + T_0}\right) \quad (4.14)$$

Für kleine Abstände r geht das Argument der Exponentialfunktion gegen Null und es bietet sich an, eine Taylor-Entwicklung um den Ursprung auszuführen. Aus dieser Vereinfachung geht

$$Q(r) = c(1-c) D_T^0 \left(\frac{P}{4T_0\kappa\pi} \right)^2 \frac{T_a^{D_T}}{r^4} \quad (4.15)$$

hervor. Für typische Werte ($c = 0.03$, $T_0 = 293$ K, $D_T^0 = 1 \times 10^5 \mu\text{m}^2/\text{s/K}$, $P = 1$ mW) folgt:

$$Q(r) \approx \frac{1 \times 10^{-6} \mu\text{m}^4}{r^4} / \text{s} \quad (4.16)$$

Dieser Ausdruck verdeutlicht, dass sich die r^{-2} -Abhängigkeit des Temperaturgradienten in einer r^{-4} -Abhängigkeit der Quellenstärke aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten manifestiert. Bei einem Abstand von $3 \mu\text{m}$ ist $Q(r) \approx 1 \times 10^{-8} / \text{s}$ und der theoretische Einfluss auf die selbe Größenordnung geschrumpft, wie derjenige, der durch die zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes entsteht. Zudem entspricht das Modell der thermischen Aktivierung einem solchen, das eine Kollektiveigenschaft einer Polymerlösung beschreibt. Es ist fraglich, ob sich eine solche Temperaturabhängigkeit über derart große Temperaturunterschiede auf kurzen Längenskalen genauso wie makroskopisch beobachtet einstellt.

Letztendlich ist festzustellen, dass weder die Zeitabhängigkeit des Temperaturfeldes noch die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten zu einem anfänglichen Zusatzterm in relevanter Entfernung zum Koordinatenursprung führt.

4.2 Ideale unendliche Geometrie

Um die Entstehung des Konzentrationsfeldes zu beschreiben, ist grundsätzlich eine Unterscheidung zwischen einer idealen Geometrie und einer realen Küvette notwendig. Der folgende Abschnitt befasst sich zunächst mit einer idealen Geometrie. Das bedeutet, dass das Probenvolumen als kugelsymmetrisch und unendlich ausgedehnt angesehen wird.

4.2.1 Stromgleichung mit vernachlässigter Massendiffusion

In diesem Abschnitt wird zunächst lediglich der Thermodiffusionsstrom betrachtet. Dies ist u.a. eine gängige Praxis bei der Beschreibung der Thermodiffusion von Nano- und Mikropartikeln. Rein formell beschreibt diese Vorgehensweise den Fall $D \rightarrow 0$. Der in der erweiterten Diffusionsgleichung enthaltene Thermodiffusionsstrom

$$\vec{j}_T = -\rho c (1 - c) D_T \nabla T \quad (4.17)$$

wird im Sinne einer thermophoretischen Driftgeschwindigkeit v_D interpretiert. Dabei gilt unter der Annahme einer geringen, in etwa konstant bleibenden Konzentration $c \approx c_0$:

$$\vec{v}_D = - (1 - c_0) D_T \nabla T \quad (4.18)$$

In einem radialen Temperaturfeld gilt somit unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten:

$$v_D = \frac{dr}{dt} = (1 - c_0) \frac{D_T P}{4\pi\kappa} \frac{1}{r^2} \quad (4.19)$$

Diese ist eine gewöhnliche lineare Differentialgleichung, für die der Ansatz

$$r(t) = A \cdot (t + t_0)^{1/3} \quad (4.20)$$

zu einer allgemeinen Lösung führt. In die Gleichung 4.19 eingesetzt ergibt sich:

$$A = \left((1 - c_0) \frac{3D_T P}{4\pi\kappa} \right)^{1/3} \quad (4.21)$$

Für den Zeitpunkt $t = 0$ gilt mit $r_0 = r(t = 0)$:

$$v_D(t = 0) = \frac{A}{t_0^{2/3}} = (1 - c_0) \frac{D_T P}{4\pi\kappa} \frac{1}{r_0^2} \quad (4.22)$$

$$t_0 = 4\sqrt{3} \frac{\kappa\pi}{(1 - c_0)D_T P} r_0^3 \quad (4.23)$$

Und damit schließlich:

$$r(t) = \left((1 - c_0) \frac{3D_T P}{4\pi\kappa} \right)^{1/3} \left(t + 4\sqrt{3} \frac{\kappa\pi}{(1 - c_0)D_T P} r_0^3 \right)^{1/3} \quad (4.24)$$

Für nicht mehr vernachlässigbare Diffusionskoeffizienten verliert diese allgemeine Gleichung zunehmend ihre Anwendbarkeit, da der sich ausbildende Konzentrationsgradient zu Fickscher Diffusion führt. Zusätzlich zur parametrisierten Ortskurve kann die Beschleunigung a_0 zum Zeitnullpunkt betrachtet werden. Aus einem homogenen Zustand ohne Konzentrationsgradient heraus ist sie ein Maß für die relative Änderung der thermophoretischen Driftgeschwindigkeit allein durch die Bewegung im Temperaturgradienten. Normiert auf die Geschwindigkeit ergibt sich:

$$\frac{a_0}{v_D(t=0)} = -\frac{2\sqrt{3}}{9} \frac{\kappa\pi}{(1-c_0)D_TP} r_0^{-3} \quad (4.25)$$

Mit den Werten, die bereits in Gleichung 4.10 verwendet wurden, ergibt sich daraus eine relative Geschwindigkeitsänderung pro Sekunde von $\frac{dv}{v} \approx 0.01$ für einen Abstand von $r_0 = 1 \mu\text{m}$. Für größere Distanzen lässt sich hieraus schließen, dass die Fortbewegung im Temperaturfeld nur zu einer marginalen Verlangsamung der thermophoretischen Driftgeschwindigkeit führt. Das ist selbstverständlich eine Konsequenz aus dem dort bereits sehr stark abgeklungenen Temperaturgradienten und der damit ebenfalls sinkenden thermophoretischen Driftgeschwindigkeit.

Nützlich wird diese Gleichung, da damit analytisch ein Grenzwert für die schnellste Migrationszeit eines Netzwerksegments von r_0 nach $r(t)$ abgeschätzt werden kann. Gerade für kleine Diffusionskoeffizienten und Konzentrationsgradienten ergibt sich eine gute Näherung.

4.2.2 Analytische Näherung des Konzentrationsfeldes

Aus dem stationären Fall der erweiterten Gleichung der Diffusionsstromdichte (Gleichung 4.1) folgt, wie bereits weiter oben diskutiert, die Definition des Soret-Koeffizienten. Im stationären Fall muss zudem gelten, dass die räumliche Ausprägung von Temperatur- und Konzentrationsfeld über eben diese Gleichung zusammenhängt. Für

$$\nabla c = -c(1-c)S_T \nabla T \quad (4.26)$$

folgt in einem idealen sphärischen Temperaturfeld und für einen konstanten Soret-Koeffizienten S_T :

$$\nabla c = c(1-c) \frac{S_T P}{4\pi\kappa} \frac{1}{r^2} \quad (4.27)$$

Wegen $c = c(r)$ und $\nabla c(r) = \partial c(r) \partial r^{-1}$ ist dies eine Differentialgleichung 1. Ordnung für $c(r)$ mit der Lösung

$$c(r) = \frac{1}{\exp\left(\frac{PS_T}{4\pi\kappa r} + c_1\right) + 1}. \quad (4.28)$$

Dabei ist c_1 eine Konstante, die aus den Randbedingungen folgt. Explizit ist die Randbedingung hier die Erhaltung der Gleichgewichtskonzentration für große Abstände, $c(r \rightarrow \infty) = c_0$. Daraus folgt:

$$c_1 = \ln\left(\frac{1-c_0}{c_0}\right) \quad (4.29)$$

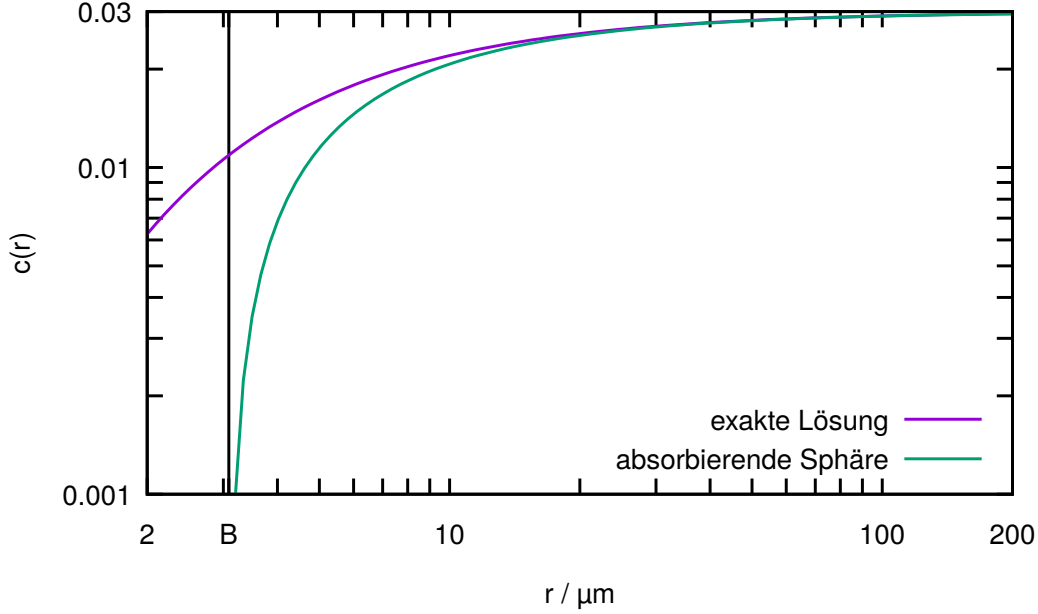


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen den Lösung für die absorbierende Sphäre (Gleichung 4.35) und der exakten Lösung der Differentialgleichung (Gleichung 4.28). Abweichungen sind im Bereich von B , der Grenze der Gültigkeit der Lösung für die absorbierende Sphäre, groß, klingen dann aber mit größeren Abständen schnell ab. Parameter: $c_0 = 0.03$, $S_T = 0.1/\text{K}$ bei $D_T = 20 \mu\text{m}^2/\text{s/K}$, $\kappa = 0.5 \text{ W}/(\text{m K})$, $P = 0.2 \text{ mW}$.

Eine exakte zeitabhängige Lösung ist dagegen nicht formulierbar. Um sich dieser anzunähern werden zunächst die Grenzfälle von Gleichung 4.28 für große und kleine Abstände betrachtet. Es gilt

$$\lim_{r \rightarrow 0} c(r) = \frac{\exp\left(-\frac{PS_T}{4\pi\kappa r}\right)}{\exp c_1} - \left(\frac{\exp\left(-\frac{PS_T}{4\pi\kappa r}\right)}{\exp c_1}\right)^2 + \left(\frac{\exp\left(-\frac{PS_T}{4\pi\kappa r}\right)}{\exp c_1}\right)^3 - \dots, \quad (4.30)$$

damit

$$\lim_{r \rightarrow 0} c(r) \approx \frac{c_0}{1 - c_0} \exp\left(-\frac{PS_T}{4\pi\kappa r}\right) \quad (4.31)$$

und außerdem

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) \approx \frac{1}{\exp c_1 + 1} - \frac{PS_T}{4\pi\kappa} \frac{\exp c_1}{(\exp c_1 + 1)^2} r + O(r^{-2}). \quad (4.32)$$

Unter Vernachlässigung der höheren Ordnungen gilt für große Abstände dann:

$$c(r) = c_0 - c_0(1 - c_0) \frac{PD_T}{4\pi\kappa} \frac{1}{x} = c_0 \left(1 - (1 - c_0) \frac{PD_T}{4\pi\kappa x}\right) \quad (4.33)$$

Diese Gleichung ist für

$$B = (1 - c_0) \frac{D_T}{D} \frac{P}{4\pi\kappa} \quad (4.34)$$

mathematisch identisch zur Lösung des aus der biologischen Physik bekannten *first passage* Problems einer absorbierenden Sphäre mit Radius B [133],

$$c(r) = c_0 \left(1 - \frac{B}{r}\right). \quad (4.35)$$

Mit dieser Gleichung wird u.a. das Wachstum von Bakterien in einer Nährlösung beschrieben. Im stationären Fall gilt dabei, dass der gesamte Ficksche Diffusionsstrom durch eine Kugelschale im Abstand r abstandsunabhängig ist. Die innere Grenze dieser Lösung bei $r = B$ entspricht der Größe des Bakteriums.

Für das hier betrachtete Problem unter Einfluss von Thermodiffusion gilt für große Abstände, dass aufgrund des radialen Temperaturfeldes ($\propto r^{-1}$) der Thermodiffusionsstrom für alle Kugelschalen im Abstand r konstant ist. Da dieser im stationären Fall im gesamten Raum vom Fickschen Diffusionsstrom negiert wird, und somit betragsmäßig identisch zu diesem ist, gilt diese räumliche Invarianz für beide Ströme aus Gleichung 4.1. Das Konzentrationsfeld aufgrund von thermophoretischer Verschiebung ergibt sich für große Abstände dann analog zu dem einer absorbierenden Sphäre mit Radius B .

Für typische Parameter ($c_0 = 0.03$, $S_T = 0.1/\text{K}$ bei $D_T = 20 \mu\text{m}^2/\text{s/K}$, $\kappa = 0.5 \text{ W}/(\text{m K})$, $P = 0.2 \text{ mW}$) ergibt sich $B \approx 3 \mu\text{m}^1$. Abbildung 4.2 zeigt zur Veranschaulichung dieser Analogie einen Vergleich der Gleichungen 4.35 und 4.28 für die angegebenen Parameter. Für $r < B$ weichen die Lösungen, wie erwartet, stark voneinander ab, für $r > 3B$ sind sie kaum mehr voneinander zu unterscheiden.

Die Analogie scheitert für kleine Abstände, da dort wegen $c(r)(1 - c(r)) \neq \text{const.}$ gilt, dass der Thermodiffusionsstrom (und somit auch der Ficksche Diffusionsstrom) durch eine Kugelschale im Abstand r nicht mehr konstant bleibt. Zudem ist dort dann aufgrund der möglichen hohen Temperaturen für $r \rightarrow 0$ gegebenenfalls auch die Temperaturabhängigkeit von S_T zu beachten.

Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Fälle findet sich jedoch darin, dass Konzentrationsveränderungen von den Rändern aus wachsen. Für die absorbierende Sphäre gilt dies noch strenger, da deren räumliche Ausbreitung ohne Zusatzterm im zweiten Fickschen Gesetz entsteht. Für die absorbierende Sphäre ist die Zeitentwicklung wohl bekannt. In drei Dimensionen und Kugelsymmetrie folgt für die allgemeine Zeitentwicklung von Gleichung 4.35 nach Referenz [133]:

$$c(r, t) = c_0 \left(\left(1 - \frac{B}{r}\right) + \frac{B}{r} \text{erf} \left[\frac{r - B}{\sqrt{4Dt}} \right] \right) \quad (4.36)$$

Aus Gleichung 4.36 lässt sich ein zeitabhängiger, normierter Massenstrom bestimmen. Es

¹Die Laserleistung wurde bewusst niedriger als in den vorher in diesem Kapitel durchgeführten Abschätzungen angesetzt. Dort sollte der experimentell höchstmögliche Einfluss nach oben hin abgeschätzt werden. Somit wurde ein entsprechend hoher Wert angesetzt

gilt für $r \gg B$ durch Berechnung des Gradienten dann

$$\frac{D}{c_0} \nabla c(r, t) = -\frac{BD}{r^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) - \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{B}{r} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) = h(r, t). \quad (4.37)$$

Grundsätzlich wird hier eine Grenze erreicht, von der aus eine analytische Rechnung nur noch eingeschränkt möglich ist und größere Näherungen erforderlich macht. Dementsprechend sei hier explizit angemerkt, dass die folgenden Rechnungen und Ergebnisse nicht den Anspruch stellen, die zugrunde liegende Physik vollkommen exakt zu beschreiben. Als Ansatz wird eine möglichst einfache Modifikation der Gleichung 4.28 gewählt. Ein phänomenologischer Ansatz, bei dem die Richtigkeit für $t = 0$ und $t \rightarrow \infty$ gewährleistet ist, lautet

$$c(r, t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{PS_T}{4\pi\kappa r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) + c_1\right) + 1}. \quad (4.38)$$

Die konjugierte Fehlerfunktion wurde gewählt, da sie eine etablierte Lösung für Randwertbedingungen ist, die durch eine Heaviside-Funktion beschrieben werden. Für einen von den Rändern wachsenden Konzentrationsgradienten ist dies der Fall (vgl. absorbierende Sphäre). Der Ansatz erfüllt jedoch das zweite Ficksche Gesetz nicht mehr vollständig und ist dementsprechend nicht einer exakten Lösung gleichzusetzen. Da der bei Einsetzen in diese Gleichung verbleibende Rest jedoch sehr gering ist, ist zunächst anzunehmen, dass dieser Ansatz näherungsweise anwendbar ist. Später in diesem Kapitel (Abschnitt 4.3) wird diese Annahme durch einen Vergleich mit der numerisch berechneten Zeitentwicklung des Konzentrationsfeldes legitimiert.

Analog zu Gleichung 4.37 kann dann ein normierter Massenstrom berechnet werden. Es gilt:

$$\frac{D}{c(r, t)} \nabla c(r, t) = \frac{\exp\left(\frac{PS_T}{4\pi\kappa r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) + c_1\right)}{\exp\left(\frac{PS_T}{4\pi\kappa r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) + c_1\right) + 1} \cdot h(r, t) \quad (4.39)$$

Der hier abgekürzte Term $h(r, t)$ entspricht dabei der Gleichung 4.37. Für die Grenzwerte für den Abstand r ergibt sich für den hier auftretenden, korrigierenden Vorfaktor dann:

$$\lim_{r \rightarrow B} \frac{D}{c(r, t)} \nabla c(r, t) = h(r, t) \quad (4.40)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{D}{c(r, t)} \nabla c(r, t) = (1 - c_0)h(r, t) \quad (4.41)$$

Für beliebige Abstände bewegt sich der Wert im Intervall $[1 : 1 - c_0]$ und bleibt demnach für kleine Gleichgewichtskonzentrationen gering. Das Erreichen des Grenzwertes skaliert mit $\sqrt{4Dt}$, und damit maßgeblich mit dem Diffusionskoeffizienten. Für kurze Zeiten im Bereich von wenigen Sekunden und typische Diffusionskoeffizienten von Polymerlösungen ist der Grenzwert praktisch schon für $r > 10 \mu\text{m}$ erreicht.

Da Gleichung 4.39 durch den Vorfaktor nicht mehr analytisch integrierbar ist, wird im nächsten Abschnitt mit dem Grenzwert für große Abstände, Gleichung 4.37, weiter gerechnet. Eine numerische Rechnung zur Einschätzung der Gültigkeit dieser Lösung folgt in Abschnitt 4.2.4.

In der Literatur findet sich ein ähnliches Problem in Form der thermodiffusiven Verarmung von Polystyrolnanokügelchen in vergleichsweise kleinen Temperaturgradienten[103]. Duhr und Braun[103] folgern mit dem Ansatz von Astumian[134] eine Boltzmann-Verteilung der Form:

$$c(x) = c_0 \exp(-S_T (T(x) - T_0)) \quad (4.42)$$

Mit einem radialen Temperaturfeld gilt für den Konzentrationsgradienten dann:

$$\nabla c(r) = c_0(1 - c_0) \frac{PD_T}{4\pi\kappa Dr^2} \exp\left(-\frac{PS_T}{4\pi\kappa r}\right) \quad (4.43)$$

Dies ist mathematisch äquivalent zu Gleichung 4.28.

4.2.3 Verschiebungsfelder

An dieser Stelle soll nun ein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsfeld und der Verschiebung des Netzwerkes ermittelt werden. Als zusätzliche Annahme wird die Definition der thermophoretischen Driftgeschwindigkeit aus Gleichung 4.17 um einen Diffusionsterm erweitert. Das dabei geltende Bild ist das des Massenstromes, der aufgrund des Konzentrationsgradient der Lösung auf ein Polymersegment in vernachlässigbar kleiner Distanz zu einem Markerteilchen wirkt, welches in einem Lichtmikroskop beobachtet wird. Es gilt dann:

$$v(r, t) = -\frac{D}{c(r, t)} \nabla c(r, t) + (1 - c(r, t)) \frac{PD_T}{4\pi\kappa} \frac{1}{r^2} \quad (4.44)$$

Diese Gleichung kann sowohl numerisch als auch näherungsweise analytisch gelöst werden. In einer zunächst diskutierten, genäherten analytischen Lösung wird erneut $c(1 - c) \approx c_0(1 - c_0)$ angenommen. Somit vereinfacht sich das Geschwindigkeitsfeld zu

$$v(r, t) = -\frac{D}{c_0} \nabla c(r, t) + (1 - c_0) \frac{PD_T}{4\pi\kappa} \frac{1}{r^2}. \quad (4.45)$$

Um aus diesem parametrisierten Geschwindigkeitsfeld die zeitabhängige Verschiebung² $\Delta R(r, t)$ eines Volumenelements zu bestimmen muss die eindimensionale substantielle Ableitung der Beschleunigung,

$$a(r, t) = \frac{Dv(r, t)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} v(r, t) + v(r, t) \frac{\partial}{\partial r} v(r, t) \quad (4.46)$$

betrachtet werden. Eine analytische Integration dieser Gleichung ist mit dem hier vorliegenden Geschwindigkeitsfeld nicht möglich. Die beiden vorliegenden Terme können aber

²Trotz der etwas unglücklichen Wahl von ΔR anstatt von Δr als Kürzel für die thermophoretische Verschiebung wird dies aufgrund der bisherigen Verwendung in der Literatur auch hier weitergeführt.

gegeneinander abgeschätzt werden. Unabhängig vom Abstand r gilt jedoch für hinreichend große Zeiten

$$\frac{\partial}{\partial t}v(r, t) \gg v(r, t) \frac{\partial}{\partial r}v(r, t). \quad (4.47)$$

Hinreichend groß bedeutet dabei, dass die obige Beziehung erst dann gilt, wenn der Konzentrationsgradient von innen bis zum Abstand r gewachsen ist. Für dieses Wachstum gilt

$$r \propto \sqrt{4D\tau} \quad (4.48)$$

und somit

$$\tau = \frac{r^2}{4D}. \quad (4.49)$$

Ohne Konzentrationsgradient wird das Geschwindigkeitsfeld nur aufgrund des Temperaturgradienten erzeugt und die ungebremste Fortbewegung vom Abstand r_0 aus lässt sich nach oben hin mit

$$s(r_0, \tau) \approx v(r_0) \cdot \tau = (1 - c_0) \frac{D_T P}{16\pi\kappa} = \text{const.} \quad (4.50)$$

abschätzen. Mit typischen Parametern (vgl. Abbildung 4.3) entspricht $s(r_0, \tau) \approx 0.6 \mu\text{m}$. Für große Abstände r_0 wird die relative Fortbewegung im Geschwindigkeitsfeld damit sehr klein und es gilt

$$r_0 + \Delta R(r_0, t) \approx r_0. \quad (4.51)$$

Aufgrund der mit r^{-2} abfallenden Geschwindigkeit ist auch der Advektionsterm $v\partial v\partial r^{-1}$ sehr klein und damit vernachlässigbar. Zum Zwecke der analytischen Integrierbarkeit gilt dann für große Abstände

$$\frac{Dv(r, t)}{Dt} \approx \frac{\partial}{\partial t}v(r, t). \quad (4.52)$$

Dadurch reduziert man die Differentialgleichung 4.45 auf eine Form, die über

$$\Delta R(r_0, t) = \int_0^t v(r_0, t') dt'. \quad (4.53)$$

direkt integrierbar ist. Dass diese Vereinfachung nicht so drastisch ist, wie sie auf den ersten Blick wirkt, wird im nächsten Abschnitt durch einen Vergleich mit der numerischen Lösung von Gleichung 4.45 dargelegt. Die Lösung von Gleichung 4.53 lautet:

$$\Delta R(r_0, t) = (1 - c_0) \frac{D_T P}{4\pi\kappa} \left[\frac{1}{2D} \text{erfc} \left(\frac{r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) + \frac{t}{r_0^2} \text{erf} \left(\frac{r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) - \sqrt{\frac{t}{\pi D r^2}} \exp \left(-\frac{r_0^2}{4Dt} \right) \right] \quad (4.54)$$

Es handelt sich hierbei aufgrund der Summe an Näherungen nicht um eine exakte Lösung der zu beschreibenden Bewegung, aber um eine für große Abstände durchaus sinnvolle Beschreibung mittels eines analytischen Ausdrucks. Vor dem Vergleich mit der numerischen Lösung ohne Vereinfachung kann die Plausibilität zunächst durch eine

Grenzwertanalyse demonstriert werden. Eine Eigenschaft der Gaußschen Fehlerfunktion ist:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{a}{\sqrt{t}}\right) \approx \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{2a^3}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{t^{1.5}} + \dots, t \rightarrow \infty \quad (4.55)$$

Mit $a = r\sqrt{4D}^{-1}$ gilt somit für den ersten Term von Gleichung 4.54:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) \approx \frac{r}{\sqrt{\pi D}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4.56)$$

Für lange Zeiten heben sich daher die letzten beiden Terme aus Gleichung 4.54 gegenseitig auf. Da die konjugierte Fehlerfunktion mit demselben Argument für große Zeiten asymptotisch gegen Eins läuft, folgt für die Verschiebungsamplitude:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta R(r_0, t) = \frac{1}{2}(1 - c_0) \frac{D_T}{D} \frac{P}{4\pi\kappa} \quad (4.57)$$

Da außerdem

$$\frac{P}{4\pi\kappa} = r \cdot (T(r) - T_0) \quad (4.58)$$

gilt, geht die zeitabhängige analytische Näherungslösung für große Zeiten in den Grenzwert einer abstandsunabhängigen Verschiebung über, den Schwaiger et. al.[111] für den stationären Fall aus geometrischen Überlegungen berechnet haben (vgl. auch Gleichung 2.77):

$$\Delta R(r_0) = \frac{1}{2}(1 - c_0) S_T r_0 (T(r_0) - T_0) \quad (4.59)$$

Aus Gleichung 4.54 lässt sich nicht nur der zeitliche Verlauf einer Verschiebungstrajektorie ausgehend vom Abstand r analysieren. Vielmehr lässt sich diese Gleichung verwenden, um konkrete Messergebnisse vorauszusagen, indem das gesamte Verschiebungsfeldes zeitlich parametrisiert betrachtet wird.

Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Für kurze Zeiten zeigen sich dabei überzeugende Übereinstimmungen mit den Ergebnissen von Schwaiger[111] (dort Abbildung 3). Eine direkte Vergleichbarkeit ist aufgrund der unterschiedlichen Parameter nicht möglich. Diese wurden auf die später in dieser Arbeit vorgestellten Messungen abgestimmt. Besonders für längere Zeiten bleibt die Vergleichbarkeit nur eingeschränkt möglich, da die von Schwaiger durchgeführten Messungen deutlich kürzer ausfallen als die hier durch Rechnung vorhergesagten Ergebnisse.

4.2.4 Numerische Lösung

Auch wenn die analytische Näherungslösung qualitativ bereits sehr gute Übereinstimmungen mit realen Messungen zeigt, sind die Auswirkungen einiger Vereinfachungen zu diskutieren. Zunächst geht es darum, inwieweit sich die zur analytischen Integrierbarkeit durchgeführte Näherung $r_0 + \Delta R(r_0, t) \approx r_0$ bemerkbar macht. Der Ausgangspunkt dafür

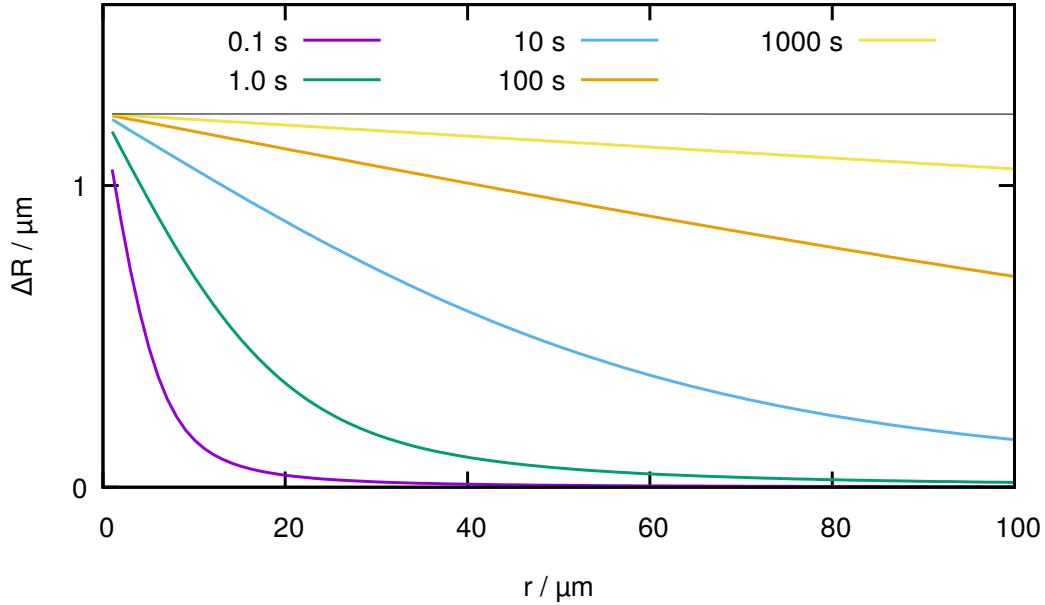


Abbildung 4.3: Analytisch vorhergesagtes Verschiebungsfeld für verschiedene Zeiten. Vergleicht man die Kurven mit den Messergebnissen von Schwaiger und Köhler[111] (s. auch Abbildung 2.5b) ist eine deutliche Ähnlichkeit in der Form der Kurven zu erkennen. Geringfügige Abweichungen in den absoluten Werten sind dadurch zu erklären, dass hier die Literaturwerte für Polystyrol in Toluol bei einem Molekulargewicht von 4060 kg/mol nach Referenz [45] bei $c = 0.04$ verwendet wurden ($D_T = 1.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s/K}$, $D = 6.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$). Weitere Parameter: $P = 0.11 \text{ mW}$, $\kappa = 0.5 \text{ W}/(\text{m K})$.

ist die exakte Lösung aus Gleichung 4.39. Gelöst werden muss dann die Differentialgleichung:

$$\dot{y}(t) = (1 - c(y, t)) \frac{PD_T}{4\pi\kappa y^2} - \frac{D}{c(y, t)} \nabla c(y, t) \quad (4.60)$$

Die Ergebnisse einer solchen Lösung (durchgeführt mit *matlab*, Skript siehe Anhang B.1) sind in zwei Abbildungen dargestellt. Als Zeitschritt für die numerische Integration wurde jeweils $\delta t = 0.001 \text{ s}$ gewählt. Größere Zeitschritte führen zu divergierenden Lösungen, kleinere Zeitschritte zu einer Verlängerung der Rechenzeit ohne Ergebnisverbesserung. Abbildung 4.4 zeigt die Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der Verschiebung anhand von drei berechneten Trajektorien im Abstand von $5 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$. Deutliche Abweichungen sind nur für sehr geringe Abstände zu sehen.

In Abbildung 4.5 ist zudem das zeitlich parametrisierte Verschiebungsfeld sowohl der numerischen als auch der analytischen Näherungslösung dargestellt. Die Daten der Letzteren entsprechen dabei denen aus Abbildung 4.3. Für größere Abstände ist der Verlauf qualitativ identisch, zeigt quantitativ aber geringfügige Differenzen deutlich unterhalb von $0.1 \mu\text{m}$. Sie fallen damit geringer aus als typische Streuungen von Messdaten (vgl. Kapitel 5). Die Verschiebung basierend auf der exakten Lösung liegt für große Abstände bei quantitativ leicht niedrigeren, für sehr kleine Abstände bei leicht höheren Werten. Ersteres

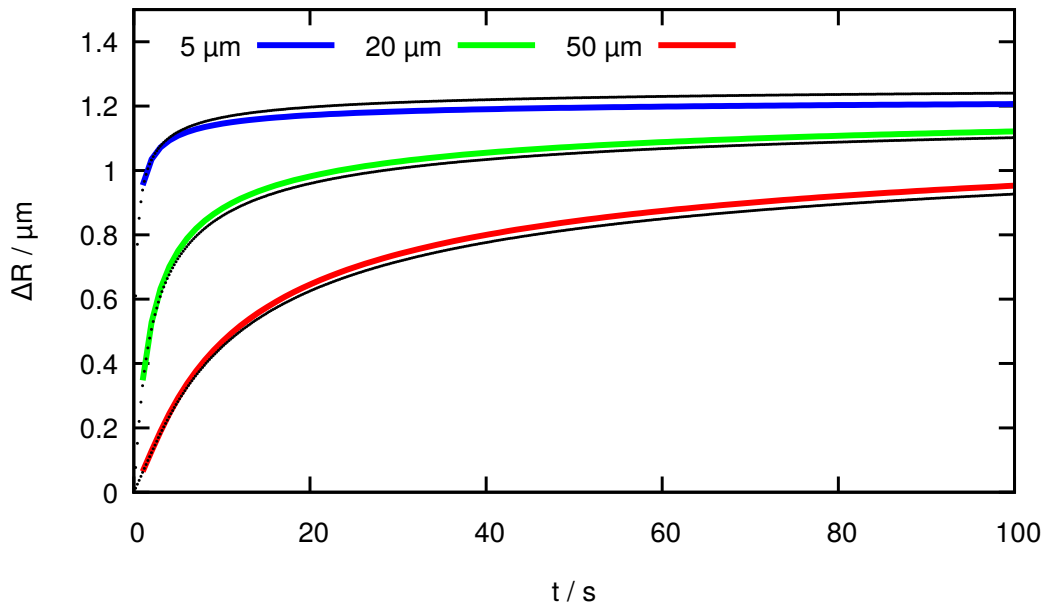


Abbildung 4.4: Vergleich zwischen numerischer und analytischer Trajektorie. Die analytische Näherungslösung ist für drei Abstände mit farbkodierten Linien eingezeichnet. Die schwarzen Linien entsprechen der numerischen Lösung der Differentialgleichung mit der nahezu exakten Lösung. Der Zeitschritt der numerischen Simulation beträgt $\delta t = 0.001$ s. Weitere Parameter wie in Abbildung 4.3.

ist relativ einfach damit zu erklären, dass in der Näherungslösung die Verringerung der Geschwindigkeit durch die bloße Fortbewegung entlang des Temperaturfelds nicht berücksichtigt wird. Dadurch kommt es bei gleichen Parametern in der Lösung der Differentialgleichung insgesamt zu einer geringeren Verschiebung. Letzteres ist eine interessante Erkenntnis, die im Hinblick auf das reale Experiment aber bedeutungslos ist, da die für kleine Abstände wichtige Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten hier vernachlässigt wird.

Durchaus bemerkenswert ist jedoch, dass eine ähnliche Überhöhung für kleine Abstände auch im geometrischen Modell von Schwaiger[111] zu finden ist, dabei aber auf den in Temperatur und Konzentration parametrisierten Soret-Koeffizienten zurückgeführt wird. Im Formalismus von Puljiz et al.[113] verbleibt neben der Konstantverschiebung ebenfalls ein schnell abklingender Term (vgl. Gleichung 2.78), der dort aber weder ausführlich diskutiert noch eindeutig zugeordnet wird.

4.3 Ideale endliche Geometrie

Der Schritt von einer idealen unendlichen zu einer realistischen, endlichen Geometrie ist nötig, um die Anwendbarkeit der idealen Lösungen auf Messergebnisse zu verstehen. Zudem kann dadurch eine inhaltliche Diskrepanz zwischen den hier bisher vorgestellten

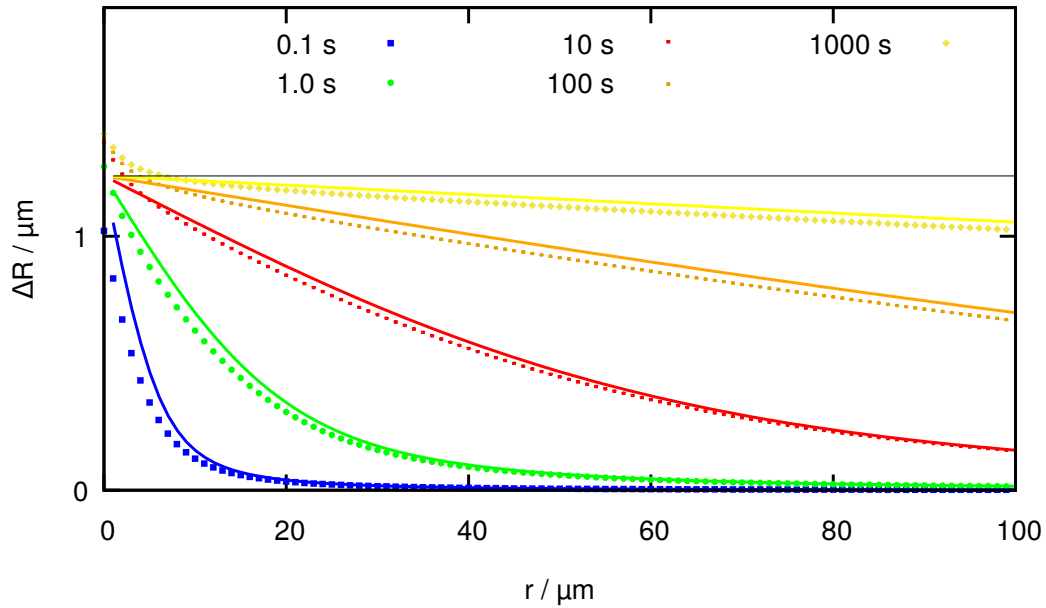


Abbildung 4.5: Numerische Lösung für die DGL des Verschiebungsfeldes für verschiedene Zeiten. Zusätzlich sind die Kurven aus Abbildung 4.3 mit gleichen Parametern als durchgezogene Linien eingezeichnet. Abweichungen zwischen analytischer Näherungslösung und exakter numerischer Lösung der Differentialgleichung zeigen sich vor allem bei kleinen Zeiten und Abständen. Die Erhöhung der Verschiebung über die Gleichgewichtsverschiebung bei sehr kleinen Abständen entspricht dem Modell von Schwaiger [111], wenngleich die Ursache für dieses Verhalten nicht identisch ist. Der Zeitschritt der numerischen Simulation beträgt $\delta t = 0.001$ s.

Erkenntnissen und den Messdaten von Schwaiger aufgegriffen werden. Dieser führt die fehlende Sichtbarkeit der von ihm selbst vorhergesagten Gleichgewichtsverschiebung auf die Endlichkeit der Geometrie und eine damit verbundene Abschirmung des Temperaturfeldes zurück. Sämtliche Rechnungen und Simulationen in vereinfachter Geometrie zeigen genau diese Gleichgewichtsverschiebung, jedoch erst für weitaus größere Zeiten als diejenigen bisheriger Messungen.

Da die Möglichkeit einer erfolgreichen analytischen Modellierung hier nicht gegeben ist, wird nur auf numerische Verfahren zurück gegriffen. Im Vergleich zum später diskutierten, möglichst realitätsnahen Fall, wird das Temperaturfeld hier noch als ideal und sphärisch symmetrisch betrachtet. Lediglich die räumliche Ausdehnung der Küvette, die die Probe beinhaltet, wird eingeschränkt. Es handelt sich somit um eine Betrachtung, bei der die innere und äußere Grenze der Geometrie durch zwei konzentrische Kugeln festgelegt wird. Der Radius der äußeren Kugel wird r_{\max} bezeichnet.

Numerische Berechnung der Konzentrationsentwicklung Die Vorgehensweise für die numerische Berechnung des zeitabhängigen Konzentrationsfeld entspricht derjenigen, die Königer [135] mit Unterstützung von Krekhov verwendet hat, um das Konzentrationsfeld

in einem *optical beam deflection* Aufbau (OBD) zu berechnen. Ausgangspunkt ist das zweite Ficksche Gesetz. Berechnet wird das Wachstum des Konzentrationsfeldes ausgehend von den beiden Rändern der vorliegenden Geometrie, hier $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow r_\infty$. Im Vergleich zu Königer ergeben sich hierbei zwei Änderungen. Zunächst ist der Übergang von einer eindimensionalen Geometrie in kartesischen Koordinaten in einen ebenso eindimensionalen Fall in Kugelkoordinaten und dementsprechend eine Veränderung des Laplace-Operators nötig. Zudem muss das Temperaturfeld modifiziert werden. Dieses ist im Vergleich zur OBD nicht linear, wird dafür aber als instantan angesehen. Die Zeitentwicklung des Temperaturfeldes ist, wie weiter oben diskutiert, hier aufgrund der geringen räumlichen Dimension nicht von Relevanz. Bei der OBD kann eine solche Annahme nicht angewandt werden. Dort wachsen Temperatur- und somit Konzentrationsgradient von den Rändern der Geometrie aus, die Beobachtung findet aber in der Mitte der Zelle statt (Abstand zu den Heizplatten etwa 0.5 mm).

Aufgrund des divergierenden Temperaturfeldes muss als Minimalabstand der Kolloidradius ($r_0 = 50 \text{ nm}$) gewählt werden. Für kleine Abstände erfordert der immense Temperaturgradient dort dennoch sehr feine Zeitauflösungen. Um den Rechenaufwand einzuschränken wurde eine Ortsauflösung von $2 \mu\text{m}$ gewählt. Streng genommen verschiebt das die Festlegung der Randbedingung eines verschwindenden Stroms nach außen. Zudem wurde mit einer Laserleistung ($P = 5 \mu\text{W}$) gerechnet, die im Vergleich vorherigen Simulationen verringert ist. Das ist notwendig, um zu verhindern, dass die Konzentration nahe am Kolloid vollständig verarmt. Obwohl der Thermodiffusionsstrom mit schwindender Konzentration sinkt, können hohe Temperaturgradienten dazu führen, dass die Konzentration rechnerisch unter Null sinkt. Dies lässt sich zwar dadurch vermeiden, dass die Konzentration dann auf Null gesetzt wird, führt aber zu regelmäßig zu unphysikalischen und divergierenden Ergebnissen, da die korrekte numerische Berechnung des Konzentrationsgradienten dadurch beeinflusst werden kann.

Für die Konzentrationsfelder für verschiedene Abstände sind die entsprechend berechneten numerischen Ergebnisse in Abbildung 4.6 aufgetragen. Zusätzlich sind die Verläufe der analytischen Form des Konzentrationsfeldes aus Gleichung 4.38 mit identischen Parametern aufgetragen. Während sich dabei grundsätzlich sehr gute Übereinstimmungen erzielen lassen, ist deutlich zu erkennen, dass die Abweichungen mit kleineren Abständen wachsen. Da bei der Herleitung einige Näherungen durchgeführt wurden, die nur für große Abstände gültig sind, liegt dies im Rahmen der Erwartungen. Einen Hinweis darauf, dass dies durch die relativ ungenaue Ortsauflösung der numerischen Berechnungen entstanden ist, gibt es nicht.

Eine direktere Vergleichbarkeit mit dem Experiment gelingt durch die Berechnung des normierten Massenstroms nach Gleichung 4.39. Dabei kann man insbesondere abschätzen, inwieweit die Einschränkung der vorliegenden Geometrie den Beitrag des Diffusionsstroms verändert. In Abbildung 4.7 ist dieser Term dazu bei einem festen Abstand zum geheizten Kolloid von $30 \mu\text{m}$ für verschiedene Küvettengrößen (zwischen $60 \mu\text{m}$ und $2000 \mu\text{m}$) jeweils numerisch und analytisch (für eine unendliche Geometrie) berechnet aufgetragen.

Für den beispielhaft ausgewählten Abstand ergeben sich sowohl für Küvettendimensionen von $200 \mu\text{m}$ als auch $2000 \mu\text{m}$ nur geringfügig und kaum unterscheidbare Abweichungen unterhalb von 5 %. Kleinere Geometrien führen zu zunehmend größeren Diskrepanzen.

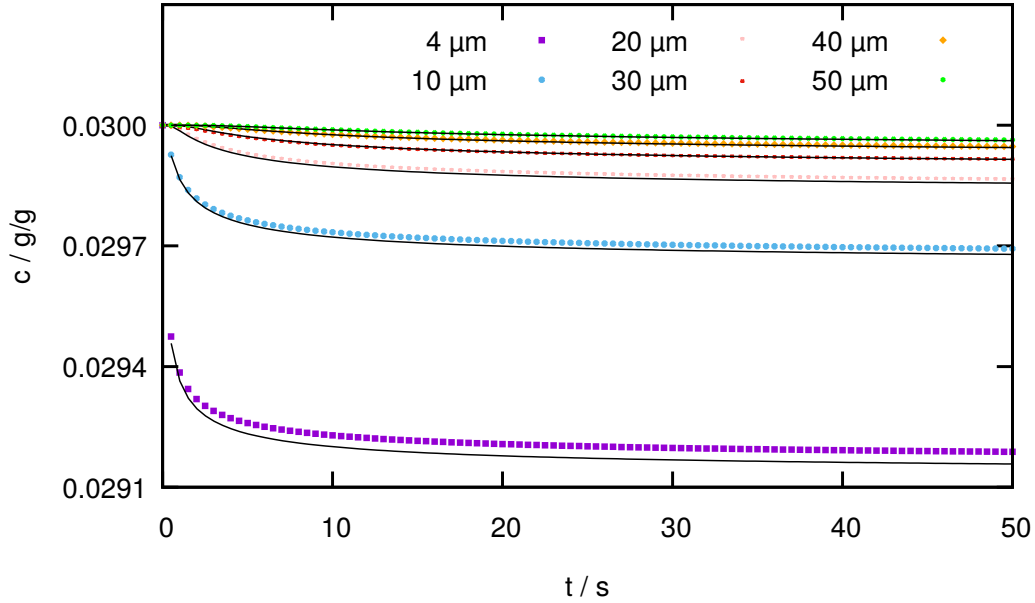


Abbildung 4.6: Numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes. Die Abbildung zeigt die numerisch berechneten Konzentrationsfelder für verschiedene Abstände sowie Gleichung 4.38 mit identischen Parametern. Die Abweichungen sind für geringe Abstände deutlich, verschwinden mit zunehmendem Abstand jedoch praktisch vollständig. Parameter: $P = 5 \mu\text{W}$, $D_T = 10 \mu\text{m}^2 / (\text{s K})$, $D = 64 \mu\text{m}^2 / \text{s}$, $\kappa = 0.5 \text{ W} / (\text{m K})$, $dt = 1 \text{ ms}$. Die Küvettengröße ist auf $r_{\max} = 2000 \mu\text{m}$ festgelegt.

Erst wenn r_{\max} in derselben Größenordnung wie der Abstand r liegt, hat das Wachstum des Konzentrationsgradienten vom äußeren Rand einen im Rahmen der typischen Messzeit spürbaren Einfluss, da zu erwarten ist, dass hier³ $t \propto (r_{\max} - r)^2$ gilt. Abgesehen davon, dass dieser Effekt für größere Geometrien viel später eintritt, fällt auch seine Amplitude ab. Die Konzentrationsänderung, die durch Akkumulierung von Masse an der äußeren Grenze der Geometrie entsteht (der Diffusionsstrom verschwindet im Vergleich zu einer unendlichen Geometrie dort), verringert sich mit der Oberfläche der begrenzenden Kugel. Im Grenzfall von $r_{\max} \rightarrow 0$ divergiert der resultierende Konzentrationsgradient und es ist keine Verschiebung mehr sichtbar.

Für die thermophoretische Netzwerkverschiebung kann daraus als grober Richtwert geschlossen werden, dass eine deutliche Einschränkung der stationären Verschiebungsamplitude erst dann auftritt, wenn $r \approx r_{\max}/2$ gilt. Allgemein bestätigen die numerischen Berechnungen grundsätzlich die Anwendbarkeit der genäherten Zeitentwicklung des Konzentrationsfeldes.

³wegen $r \propto \sqrt{4Dt}$

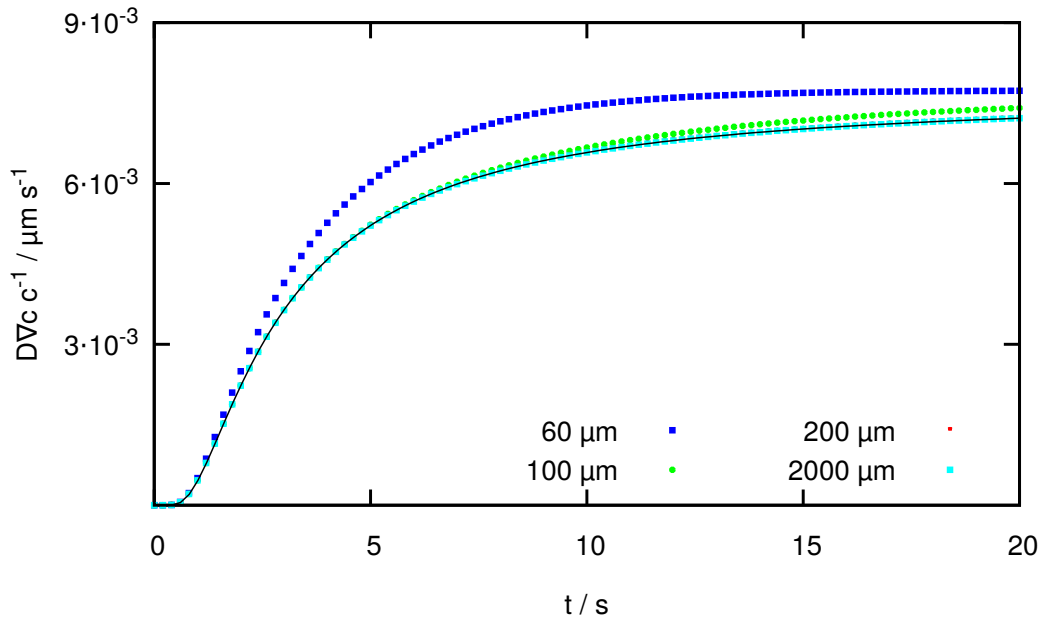


Abbildung 4.7: Numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes. Die Abbildung zeigt die numerisch berechneten Kurven für verschiedene Küvettengrößen r_{max} im Abstand von $30\text{ }\mu\text{m}$ zum Ursprung. Der analytische Ansatz des Konzentrationsfeldes wurde mit identischen Parametern aufgetragen. Der Einfluss der endlichen Geometrie macht sich für die betrachteten Zeiten nur für eine sehr kleine Küvette mit einem Abstand von $r_{max} = 60\text{ }\mu\text{m}$ bemerkbar. Parameter: $P = 0.1\text{ mW}$, $D_T = 10\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s/K}$, $D = 64\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$, $\kappa = 0.5\text{ W/(m K)}$, $dt = 1\text{ ms}$, $S_T^r = 0.063/\text{K}$.

4.4 Reale endliche Geometrie

In einer realen Geometrie ist zusätzlich zur Akkumulation am Rand der Küvette auch der reale Verlauf des Temperaturfeldes von entscheidendem Einfluss. Das bisher als ideal angenommene Temperaturfeld muss im realen Fall Abweichungen zu einem simplen radialen Abfall zeigen. Im Gegensatz zum idealisierten Fall ist nicht mehr von konzentrischen Kugeln als Grenzen der Geometrie auszugehen. Es muss eine planare Küvette endlicher Schichtdicke mit Glasfenstern betrachtet werden.

Temperaturfelder in einer realen Geometrie Ein analytischer Ansatz für die Berechnung der Abweichung des Temperaturfeldes von einem idealen Verhalten wurde in der Arbeit von Schwaiger vorgestellt[88]. Dabei argumentierte er in Analogie zum Potential einer Punktladung zwischen zwei unendlich leitfähigen Kondensatorplatten und griff auf entsprechenden Vorarbeiten aus der Elektrostatik zurück[136, 137]. An die Stelle der unendlich leitfähigen Kondensatorplatten treten in diesem Ansatz zwei begrenzende Medien mit unendlicher Wärmeleitfähigkeit, die dem oberen und unteren Element der Klappküvette entsprechen sollen. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde auch noch in nachfolgenden Publikationen, wie Referenz [113], das Ausbleiben einer sichtbaren

Teilchenverschiebung im höheren zweistelligen Mikrometerbereich auf die so ermittelte Abschirmung des Temperaturfeldes durch die Küvette zurückgeführt.

Da die Annahme einer unendlichen Wärmeleitfähigkeit der Küvette bei den verwendeten Küvetten aus Suprasil ($\kappa = 1.38 \text{ W/(m K)}$) [138]) als zu starke Vereinfachung erscheint, wurden numerische Berechnung mittels der FEM durchgeführt. Dabei wurden sowohl eine vereinfachte als auch die reale Geometrie untersucht. Die Vorgehensweise bei der Durchführung der Simulationen entspricht dabei derjenigen, die in Kapitel 3.6 geschildert wird.

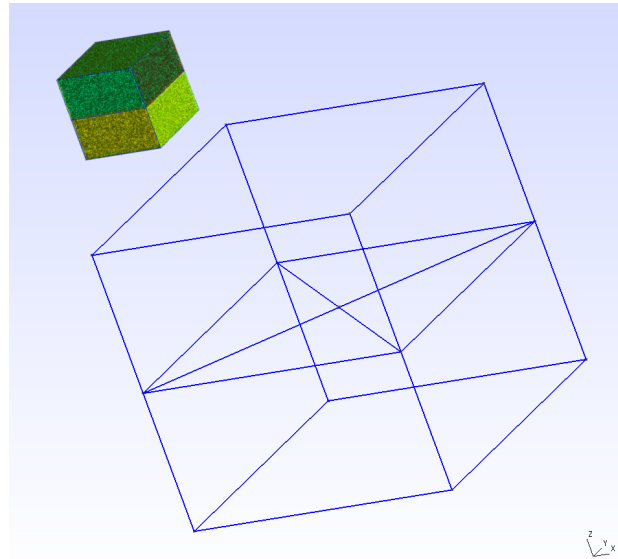


Abbildung 4.8: Geometrie und Mesh einer vereinfachten Küvette. Die Geometrie besteht aus einer Probe (oben), einer Küvette aus Suprasil (unten) und einem Goldkolloid (75 nm über der Küvette). Die Grenzfläche wurde zur Verbesserung der Meshgenerierung in vier Teilflächen aufgeteilt. Links oben: aus der dargestellten Geometrie erzeugtes Mesh. Meshqualität (laut gmsh): $\eta = 0.7927$

Eine zunächst vereinfachte Geometrie wurde als geteilter Quader wie in Abbildung 4.8 modelliert. Dabei befindet sich ein Goldkolloid mit Radius $R = 125 \text{ nm}$ in einem Medium einer definierten Wärmeleitfähigkeit von $\kappa = 0.6 \text{ W/(m K)}$ (Wasser). Exakt 75 nm unterhalb des Kolloids ist die Küvette aus Suprasil ($\kappa = 1.38 \text{ W/(m K)}$) positioniert. Die Höhe und Breite dieser Zelle wurde im Bereich von $200 \mu\text{m}$ bis 2.5 cm variiert. An den Rändern des Quaders wurde eine konstante Temperatur von $T_0 = 293 \text{ K}$ angenommen (was wiederum einem daran angrenzenden Medium mit unendlicher Wärmeleitfähigkeit entspricht).

In Abbildung 4.9 ist dargestellt, dass die Schlussfolgerungen von Schwaiger zwar richtig sind, aber nur für die von ihm angenommene, sehr eingeschränkte Küvettendimension gelten können. Für weiter ausgedehnte Küvetten wird die Abschirmung des Temperaturfeldes, und somit die Abweichung vom r^{-1} -Verhalten, erst für weitaus größere Abstände als $100 \mu\text{m}$ sichtbar. Zudem ist zu erkennen, dass Breite und Höhe gleichermaßen einschränkend wirken und nur durch eine Vergrößerung in alle Dimensionen ein weitreichweitiges,

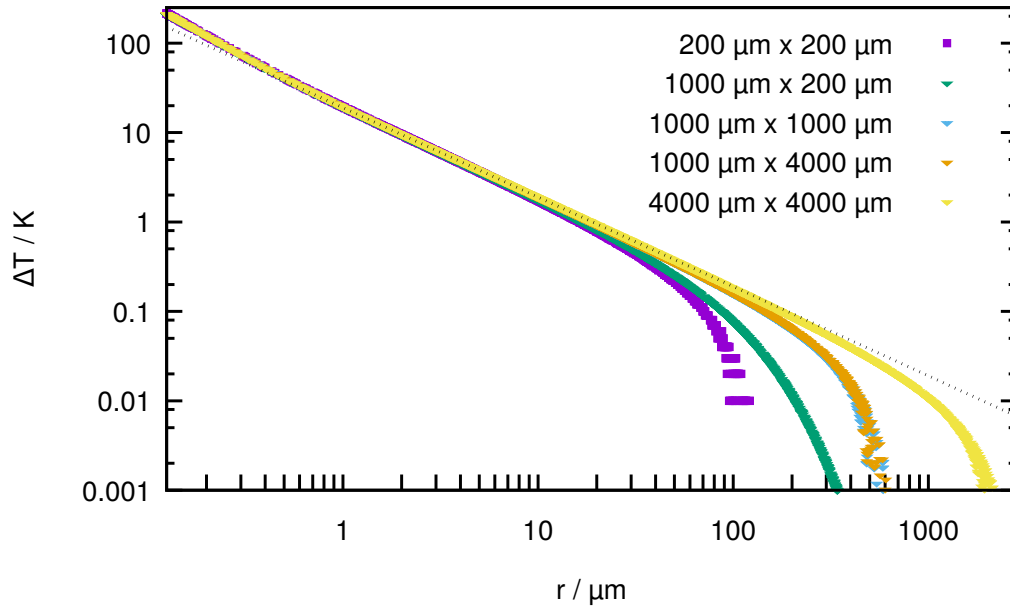


Abbildung 4.9: Reale Temperaturfelder für verschiedene Küvettendimensionen. Die angegebenen Parameter lesen sich als Produkt aus Breite und Höhe der Geometrie. Für die kleinste Geometrie lässt sich ein Verlauf ausmachen, der in etwa dem analytisch berechneten von Schwaiger[88] entspricht. Um ein ideales r^{-1} Temperaturfeld zu erhalten muss die Geometrie in alle Richtungen vergrößert werden. Eine Vergrößerung der xy -Dimension bei konstanter Höhe bringt nur eine geringfügige Verbesserung. Eine Vergrößerung der Höhe bei gleichbleibender Breite führt zu keiner Veränderung. Ebenfalls sichtbar: die Abweichung vom idealen Verhalten in der Nähe der Kolloidoberfläche. $T_0 = 293 \text{ K}$, Wärmefluss am Kolloid: $Q = 1.2 \times 10^9 \text{ W/m}^2$.

ideales Temperaturverhalten gewährleistet werden kann. Zur weiteren Veranschaulichung sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 mehrere Isotherme um ein so geheiztes Kolloid aus mehreren Perspektiven dargestellt.

Weiterhin wurde mit der gleichen Vorgehensweise ein Modell der realen Küvette des Typs *Hellma QS-106* mit Schichthöhe $200 \mu\text{m}$ erzeugt. Abgebildet ist dies in Abbildung 4.12. Die Ober- und Unterseite der unteren Küvettenhälfte ist jeweils in 4 Einzelflächen unterteilt, um eine korrekte Generierung eines hochwertigen Meshes zu ermöglichen. Um das erzeugte Modell möglichst umfangreich zu nutzen, wurde der Einfluss des Küvettenmaterials auf die durch ein geheiztes Kolloid erzeugten Temperaturfelder untersucht. Neben einer Küvette aus Suprasil wurden Küvetten aus PDMS ($\kappa = 0.15 \text{ W/(m K)}$), Saphirglas ($\kappa = 40 \text{ W/(m K)}$), Diamant ($\kappa = 2280 \text{ W/(m K)}$), sowie eines nicht realen Materials mit einer an die Probe angepassten Wärmeleitfähigkeit ($\kappa = 0.6 \text{ W/(m K)}$) simuliert. Außerhalb der Küvette wurde die Temperatur auf einen Konstantwert von $T_0 = 293 \text{ K}$ festgesetzt. Der Wärmefluss an der Oberfläche des Goldteilchens wurde auf $1.2 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ festgelegt. Dies entspricht in etwa einer absorbierten Leistung von 2.35 mW .

Abbildung 4.13 zeigt die radialen Felder in der Ebene des Kolloids ($200 \mu\text{m}$ über der

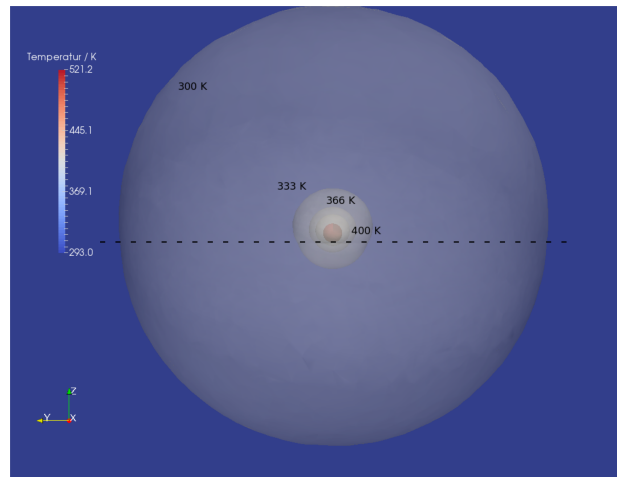


Abbildung 4.10: Isothermen in einer vereinfachten Küvette. Blick entlang der x -Achse.

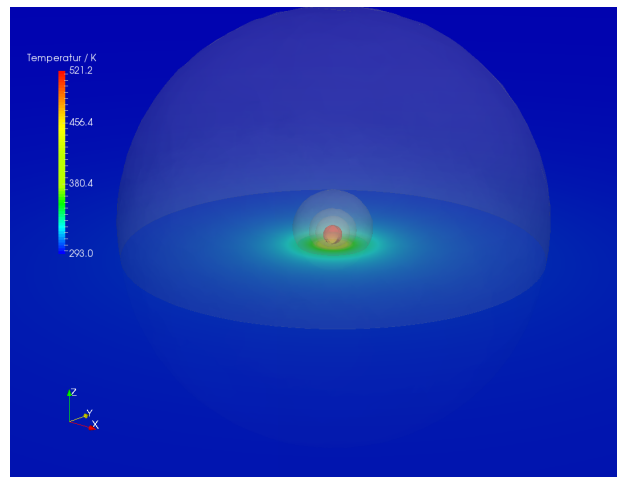


Abbildung 4.11: Isothermen in einer vereinfachten Küvette. Isometrische Ansicht.

unteren Küvettenhälfte zentriert), Abbildung 4.14 zeigt dagegen deren z -Komponente im Zentrum der Küvette (über- und unterhalb des Goldteilchens). Deutlich sichtbar sind die starken Abweichung zu einem idealen Verhalten in einer Diamantküvette. In der Nähe des Goldteilchens wird ein deutlich steilerer Temperaturgradient sichtbar, an den Grenzflächen zu den Küvettenhälften verändert sich die Temperatur innerhalb der Auflösung der Simulation sprunghaft. Alle anderen untersuchten Materialien ermöglichen im Bereich zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ ein quasi ideales, radiales Temperaturfeld. Es ist anzunehmen, dass eine Abschirmung des Temperaturfeldes in den verwendeten Küvetten entgegen vorher geltender Annahmen nicht in einem solchen Maße gegeben ist, dass das Verschiebungsfeld dadurch bereits in einem Abstand von weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$ um das Heizkolloid eingeschränkt wird.

Die Zeitentwicklung des Temperaturfeldes wurde nicht numerisch untersucht, da unabhängig von der realen Geometrie davon auszugehen ist, dass die Annahme einer

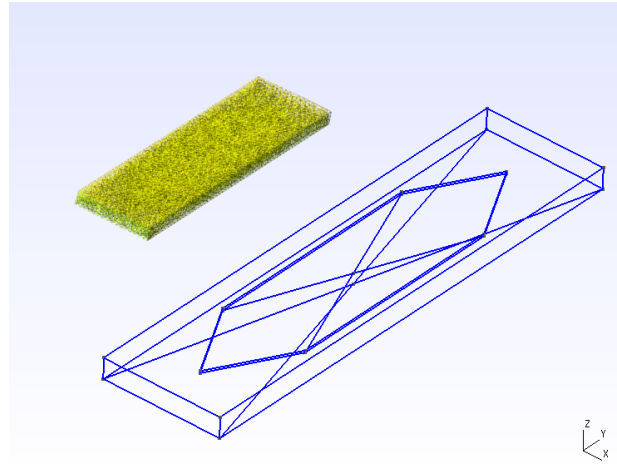


Abbildung 4.12: Geometrie und Mesh einer Hellma QS-106 Küvette. Zur korrekten Generierung eines hochwertigen Meshes mussten Ober- und Unterseite der unteren Küvettenhälfte jeweils in 4 Einzelflächen unterteilt werden. Links oben: aus der dargestellten Geometrie erzeugtes Mesh. Meshqualität (laut gmsh): $\eta = 0.7927$

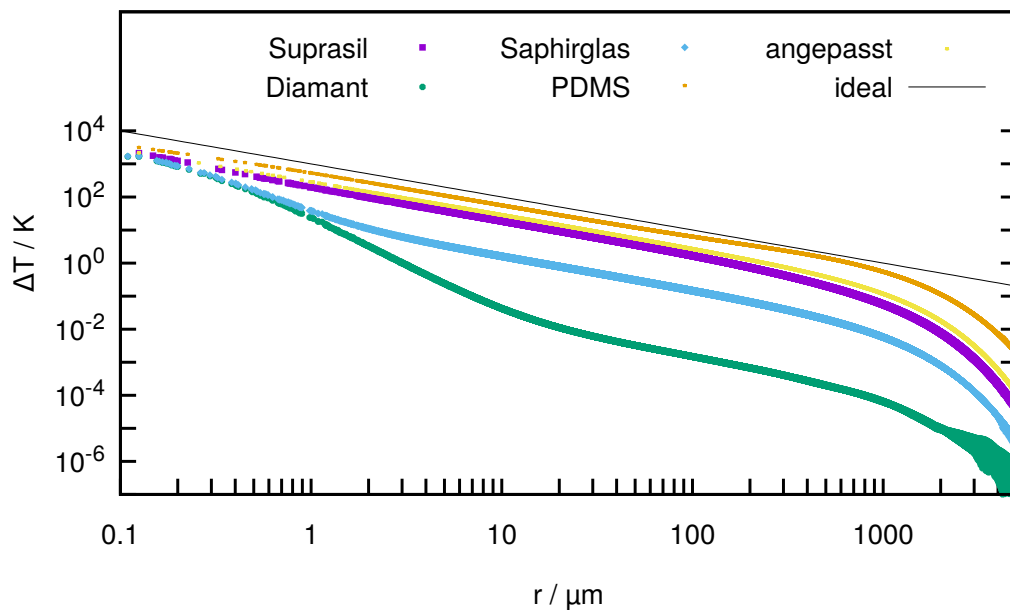


Abbildung 4.13: Reale radiale Temperaturfelder für verschiedene Küvettenmaterialien. Auf der Abszisse ist der Abstand zum Schwerpunkt des geheizten Kolloids in einer Ebene parallel zur Küvettenoberfläche aufgetragen. Die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten sind dem Text zu entnehmen. Küvetten mit sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten zeigen eine deutliche Abweichung vom idealen Verhalten in der Nähe der geheizten Kolloids. Qualitative Abweichungen vom r^{-1} Verlauf des Feldes sind erst bei Abständen von über $100 \mu\text{m}$ zu beobachten. Quantitativ zeigen sich für alle Simulationen kleinere Temperaturen als im idealen Fall. $T_0 = 293 \text{ K}$, Wärmefluss am Kolloid $Q = 1.2 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$.

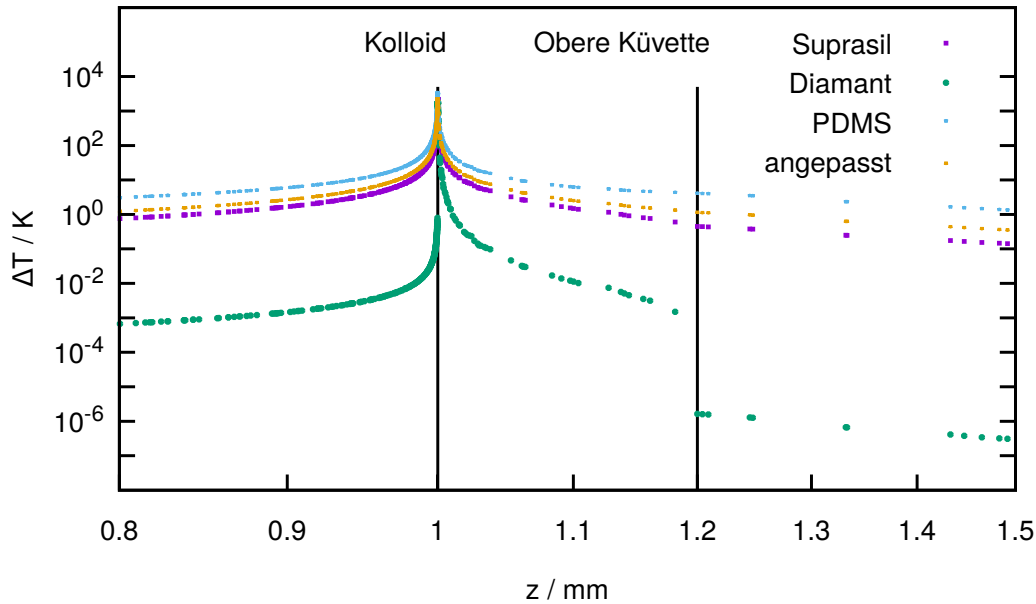


Abbildung 4.14: Reale Temperaturfelder für verschiedene Küvettenmaterialien (z -Richtung). Die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten sind dem Text zu entnehmen. Küvetten mit sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten zeigen einen deutliche Abweichung vom idealen Verhalten in der Nähe des geheizten Kolloids, sowie einen starken Abfall an der Grenzflächen zu den jeweiligen Küvettenhälften. Für kleinere Wärmeleitfähigkeiten ist an den Grenzfläche lediglich ein Knick zu beobachten, und ein möglicher Sprung nicht aufzulösen. Bei der Interpretation dieser Abbildung ist es wichtig zu beachten, dass die Längenskalen durch die doppelt-logarithmische Auftragung verzerrt sind. $T_0 = 293 \text{ K}$, Wärmefluss am Kolloid $Q = 1.2 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$

quasiinstantanen Temperaturverteilung weiterhin gilt. Hinsichtlich des thermophoretischen Verschiebungsfeldes ist im Experiment kein erkennbarer Einfluss zu erwarten, da der im Mikroskop einsehbare Bereich (ohne Veränderung von Objektiv oder Kamera) in der Regel auf einen radialen Abstand von etwa $100 \mu\text{m}$ beschränkt ist. Außerhalb dieses Bereiches ist durch die Veränderung des qualitativen Abfalls der Temperatur zu erwarten, dass im zweiten Fickschen Gesetz ein Zusatzterm auftritt. Vereinfachend interpretiert führt dies dazu, dass die effektive äußere Küvettengrenze, von der aus der Temperaturgradient nach innen wächst, nicht mehr mit der physikalischen Grenze der Küvette zusammenfällt. Sie ist vielmehr abhängig von deren Aufbau und Material.

4.5 Folgerungen für experimentell zugängliche Parameter

Aus der erfolgten umfangreichen Diskussion und Analyse von thermophoretischer Netzwerkverschiebung basierend auf theoretischen Überlegungen und Simulationen lassen

sich Schlussfolgerungen für die Auswertung realer Experimente ziehen. Grundsätzlich wäre eine Regression mit einer numerischen Anpassung der Konzentrationsgradienten, wie von Königer[135] bei der OBD gezeigt, denkbar. Die erforderliche Rechenzeit erweist eine solche Herangehensweise für die Auswertung als unpraktikabel. Im Vergleich zur optischen Strahlablenkung müssten pro Messung die Trajektorien von Dutzenden bis Hunderten Markerteilchen ausgewertet werden. Dabei muss nicht nur das Konzentrationsfeld numerisch berechnet, sondern auch das aus dem gesamten Zeitverlauf der Konzentration resultierende Verschiebungsfeld abgeleitet werden. Zudem müsste für eine Auswertung des zeitlichen Verlaufes weiter entfernter Teilchen eine mit dieser Entfernung etwa quadratisch ansteigende Zeitstabilität des Aufbaus gewährleistet werden. Dadurch bietet es sich an, soweit nicht zwingend anders erforderlich, zunächst auf die analytische Näherungslösung für die Verschiebung aus 4.54 zurückzugreifen.

Vor der direkten Anwendung dieser Gleichung ist es nützlich, zunächst eine einfachere Fragestellung zu betrachten, und die anfängliche Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand nach Erzeugung einer Temperaturgradienten auszuwerten. Bevor sich ein Konzentrationsgradient durch den Soret-Effekt ausbildet, ist die thermophoretische Driftgeschwindigkeit eines Polymersegments im Abstand r gegeben durch (vgl. Gleichung 4.18):

$$v_D(t_0) = (1 - c_0)D_T \frac{P}{4\pi\kappa r^2} \quad (4.61)$$

Diese Geschwindigkeit lässt sich durch Bestimmung der Anfangssteigung in jeder Einzeltrajektorie gewinnen. Durch eine abstandsabhängige Analyse lässt sich daraus der Parameter

$$\Lambda = (1 - c_0)D_T \frac{P}{4\pi\kappa} \quad (4.62)$$

ermitteln. Schon allein daraus ist die Bestimmung des Thermodiffusionskoeffizienten D_T bei Bekanntheit aller einfließenden Größen möglich. Gleichzeitig schafft dies auch eine Möglichkeit, bei bekanntem Thermodiffusionskoeffizienten die zumeist nicht genau bekannte absorbierte Laserleistung P zu bestimmen.

Wie weiter oben gezeigt, kann diese Anfangssteigung auch durch einen Fit der genäherten analytischen Verschiebungsfunktion bestimmt werden, deren Verlauf für kurze Zeiten linear ist. Der Ansatz aus dem Gleichung 4.61 funktioniert jedoch auch jenseits der Gültigkeit dieser Funktion und der lineare Fit der Anfangssteigung erweist sich bei fehlender Information über die gesamte Trajektorie (zum Beispiel bei großen Abständen) als weitaus zuverlässiger.

Für die zeitliche Verschiebung $\Delta R(t)$ muss dann auf Gleichung 4.54 zurückgegriffen werden. Mit der Definition von Λ ergibt sich:

$$\Delta R(r_0, t) = \Lambda \left[\frac{1}{2D} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) + \frac{t}{r_0^2} \operatorname{erf} \left(\frac{r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) - \sqrt{\frac{t}{\pi D r^2}} \exp \left(-\frac{r_0^2}{4Dt} \right) \right] \quad (4.63)$$

Da dies eine Funktion von zwei experimentell variablen Größen r_0 und t ist, ergeben sich hier mehrere Ansätze. Prinzipiell ist es möglich, aus dem zeitlichen Verlauf dieser Gleichung für jedes Teilchen einen Diffusionskoeffizienten D zu bestimmen und diesen Wert

geeignet zu mitteln. Für den Idealfall einer sehr langen Messung bis zu einem stationären Gleichgewicht verspricht dieses Vorgehen gute Ergebnisse. Sofern die stabilen Messzeiten derart kurz sind, dass man den Verlauf der meisten Trajektorien nur abgeschnitten ermitteln kann, scheitert dieses Verfahren an fehlender Genauigkeit der entsprechenden Fits für große Abstände.

Deswegen bietet es sich an, nicht die Einzeltrajektorien sondern die gesamten Verschiebungsfelder parametrisiert in der Zeit t heranzuziehen. Potentiell kann dabei jeder einzelne Zeitschritt für eine Mittelung der Daten genutzt werden. Grundsätzlich sollten sich die Resultate dabei jedoch zeitunabhängig verhalten. Fehlerquellen sind insbesondere Abweichungen zwischen tatsächlichem und modelliertem Verhalten, sowie die Ungenauigkeit in der Positionsbestimmung. Zudem besteht die Möglichkeit, einen zweidimensionalen Fit an die gesamten Messdaten durchzuführen. Aufgrund der recht komplexen Funktion ist dabei darauf zu achten, inwieweit die Unsicherheit der Messdaten die Fitergebnisse beeinflusst.

Ein bisher nicht thematisierter Teil der thermophoretischen Verschiebung ist deren Relaxation nach dem Abschalten der Heizquelle und damit des Temperaturgradienten. Hinsichtlich der Verwertbarkeit der daraus gewonnenen Daten ergibt sich grundsätzlich das Problem, dass während einer Messung aufgrund der dazu benötigten Messzeiten ein vollständig stationärer Zustand nur sehr schwer erreicht werden kann. Für die Beschreibung der Relaxation ist der Zeitpunkt des Endes der Heizprozedur, und der dabei erreichte momentane Systemzustand wichtig. In Analogie zur Anwendung von Gleichung 4.61 kann auch für die Relaxation eine Anfangsgeschwindigkeit bestimmt werden. Entscheidend ist dabei dann der momentane Konzentrationsgradient, und es gilt

$$v_D(r, t_R) = -\frac{D}{c(r, t_R)} \nabla c(r, t_R). \quad (4.64)$$

Damit kann also prinzipiell Gleichung 4.39, die diesen Ausdruck näher beschreibt, herangezogen werden. Mit dem aus der initialen Driftgeschwindigkeit entnommenen Parameter Λ erhält man dann

$$v_D(r, t_R) = -\Lambda(t, r) \left(\frac{1}{r^2} \operatorname{erfc} \left(\frac{r}{\sqrt{4Dt_R}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt_R} r^2} \exp \left(-\frac{r^2}{4Dt_R} \right) \right). \quad (4.65)$$

Die parametrisierte Abhängigkeit von Λ resultiert aus dem korrigierenden Faktor aus Gleichung 4.39, der sich bekanntlich im Intervall $[1 - c, 1]$ bewegt.

4.6 Fazit

Insgesamt lassen sich aus den umfangreichen Simulationen und Überlegungen vorwiegend zwei wichtige Schlüsse ziehen. Zum einen ist die Küvette, und somit die endliche Geometrie, kein derartig limitierender Faktor wie bisher angenommen. Tatsächlich sind bis dato im Experiment nicht beobachtete Gleichgewichtsverschiebungen wohl lediglich auf eine zu kurze Messzeit zurückzuführen. Eben diese Gleichgewichtsverschiebung wird

in ihrer erstaunlichen, konstanten Amplitude durch die hier durchgeführten Rechnungen noch weiter bestätigt. Entgegen der intuitiven Erwartung führt eine Punktlichtquelle im umliegenden transienten Netzwerk zu einer Verschiebung von Segmenten, die unabhängig vom Abstand zu dieser sind. Die hier durchgeführten Rechnungen haben unter anderem gezeigt, dass dies maßgeblich darauf zurückzuführen ist, dass die Ausbildung des Konzentrationsgradienten für große Abstände derart verzögert auftritt, dass zunächst nur der Thermodiffusionsstrom bemerkbar ist.

Zum anderen ist es durchaus möglich, durch starke Vereinfachungen den zeitlichen Verlauf der thermophoretischen Netzwerkverschiebung qualitativ mit einer analytischen Funktion zu beschreiben. Numerische Vergleiche zeigen dabei gute Übereinstimmungen mit der analytischen Näherung. Der Umfang der verwendeten Näherungen deutet darauf hin, dass eine quantitative Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines transienten Polymernetzwerkes aus der Funktionsanpassung an die Verschiebungstrajektorien von Markerteilchen nicht in derselben Genauigkeit möglich ist, wie sie etablierte Methoden zur Untersuchung der Soret-Dynamik einer Polymerlösung bieten.

5 Thermophoretische Verschiebung in Polystyrol und Toluol

In diesem Kapitel werden experimentelle Ergebnisse zu thermophoretischer Netzwerkverschiebung im Modellsystem Polystyrol in Toluol vorgestellt. Vorrangig dient es der Vertiefung und Weiterführung der experimentellen Ergebnisse von Schwaiger[111] und der Evaluation der im vorherigen Kapitel thematisierten, analytischen und numerischen Beschreibung der Zeitentwicklung dieses Phänomens. Zunächst liegt der Fokus dabei auf relativ großen Konzentrationen und sehr langen Polymerketten. Durch die Auswertung möglichst langer Messungen wird gezeigt, dass die These einer aufgrund geometrischer Einschränkungen gequenchten Netzwerkverschiebung für große Abstände im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ noch nicht gültig ist. Zusätzlich wird die lineare Skalierbarkeit der Verschiebung durch Erhöhung der Laserleistung überprüft.

Das darauf folgende Unterkapitel umfasst die Beobachtungen bei zunehmend geringerer Polymerkonzentration. Insbesondere wird untersucht, wie sich das Verhalten bei Annähern und Unterschreiten der Überlappkonzentration von etwa $0.5\text{ }\%$ verändert. In diesen Bereich fällt auch die Frage, inwieweit die typische Entschlaufungszeit von Polymernetzwerken einen messbaren Einfluss auf experimentelle Beobachtungen mit Markerteilchen im Modellsystem hat. Zuletzt wird kurz thematisiert, wie eine deutliche Verringerung des Molekulargewichts des Polymers die Charakteristika der Messungen beeinflusst.

Vorabbemerkungen zu experimentellen Hindernissen Vor der Vorstellung der Ergebnisse ist es nötig, auf eine zentrale experimentelle Schwierigkeit hinzuweisen, die bei der Deutung berücksichtigt werden muss.

Unabhängig von Konzentration und Molekulargewicht des Polymers erschwert der hohe Dampfdruck des Lösungsmittels Toluol die experimentelle Zugänglichkeit dieses Modellsystems. Die Dichtigkeit der verwendeten Klappküvetten reicht nicht aus, um ein kleines Volumen einer derart flüchtigen Substanz hinreichend gut zu verschließen. Im Experiment wird das in Form einer Drift sichtbar, die vor allem an der Bewegung der Markerteilchen deutlich wird. Auch durch zahlreiche Versuche, den Prozess der Probenpräparation zu verbessern, und die Küvette durch verschiedene Ansätze besser abzudichten, konnte dieser Störeinfluss nicht vollständig unterdrückt werden.

Ein Verdampfen des Lösungsmittels ist in mehrerer Hinsicht störend. Bei hohen Polymerkonzentrationen äußert sich dies aufgrund der großen Scherviskosität weniger stark in Form einer Drift, führt aber zunehmend zu einer nicht genau abschätzbaren Veränderung der Konzentration in der Probe. Im Grenzfall von reinem Toluol erreicht die Driftamplitude eine Größenordnung, die Messungen unmöglich macht. Bei der

Evaluation der Abstandstrajektorien verschiedener Markerteilchen besteht grundsätzlich die Möglichkeit (und Notwendigkeit), die vorliegende Drift herauszurechnen. Aus der mittleren Positionsänderung aller verfolgter Teilchen vor Beginn der Heizsequenz kann eine Korrekturfunktion ermittelt werden, sofern die Drift sich gut durch ein Polynom beschreiben lässt.

In zahlreichen Messungen ist dies aber nicht gegeben und eine zeitlich oder räumlich variierende Driftstärke sowie nichtlineare Drift werden regelmäßig beobachtet. Stellenweise kann dabei erschwerend hinzu wirken, dass die Drift durch das Laserheizen in ihrer Amplitude leicht erhöht wird. Während des Heizvorgangs kann eine Drift zudem nicht vollständig von der thermophoretischen Verschiebung getrennt werden. Insbesondere dort, wo aufgrund relativ geringer Temperaturgradienten nur eine kleine thermophoretische Abstoßung zu finden ist, wird dies problematisch. Weitaus gravierender ist jedoch die Tatsache, dass auch das geheizte Kolloid von dieser Bewegung betroffen ist und bei starker Drift nur eine sehr kurze Heizsequenz möglich ist oder die Heizleistung zeitlich nicht konstant bleibt, da sich das geheizte Teilchen im Laserfokus bewegt. Insgesamt führt dies dazu, dass nur ein Bruchteil der insgesamt durchgeführten Messungen verwendbar ist.

Im Folgenden sind, soweit möglich, nur Messungen vorgestellt, bei der die Drift nahezu vollständig unterdrückt werden konnte. Sofern ein Korrekturpolynom nötig war, ist dies an entsprechender Stelle vermerkt.

5.1 Thermophoretische Verschiebung in verschlauften, hochmolekularen Lösungen

Ein Beispiel einer Messaufnahme im Lichtmikroskop ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Sie zeigt, wie Markerteilchen in einem laserinduzierten radialen Temperaturgradienten nach hinreichender Heizdauer eine Konstantverschiebung zeigen. Das geheizte Goldteilchen befindet sich dabei inmitten des hell leuchtenden Areals, in dem das Polymer vollständig aus dem Lösungsmittel verdrängt wird.

Aus einer solchen Messung sind in der Regel etwa 150 Teilchentrajektorien verwertbar und in diesem Fall in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Erstere Abbildung zeigt dabei für drei unterschiedliche Zeiten die abstandsabhängige thermophoretische Verschiebung für diese Teilchen. An diese Verschiebungsfelder $\Delta R(r)$ ist jeweils eine Funktion nach Gleichung 4.63 angepasst, bei der die Zeit t als Parameter festgelegt wurde. In der zweiten Abbildung wird das gesamte zeitabhängige Verschiebungsfeld in Form einer farbkodierten Heatmap dargestellt. Abbildung 5.3b zeigt dabei einen Versuch, die Messdaten durch die Funktion aus 4.63 anzupassen. Allerdings handelt es sich bei dieser Darstellung um eine manuelle Darstellung basierend auf den Werten, die aus der parametrisierten Fitmethode an die Kurven aus Abbildung 5.2 erhalten worden sind. Ein zweidimensionaler Fit von $\Delta R(r, t)$ scheitert aufgrund zu großer relativer Unsicherheiten für weit entfernte Teilchen mit zunächst sehr kleiner Verschiebungsamplitude. Explizit verwendet die Abbildung die Werte

$$\Lambda = (180 \pm 40) \mu\text{m}^3/\text{s} \quad (5.1)$$

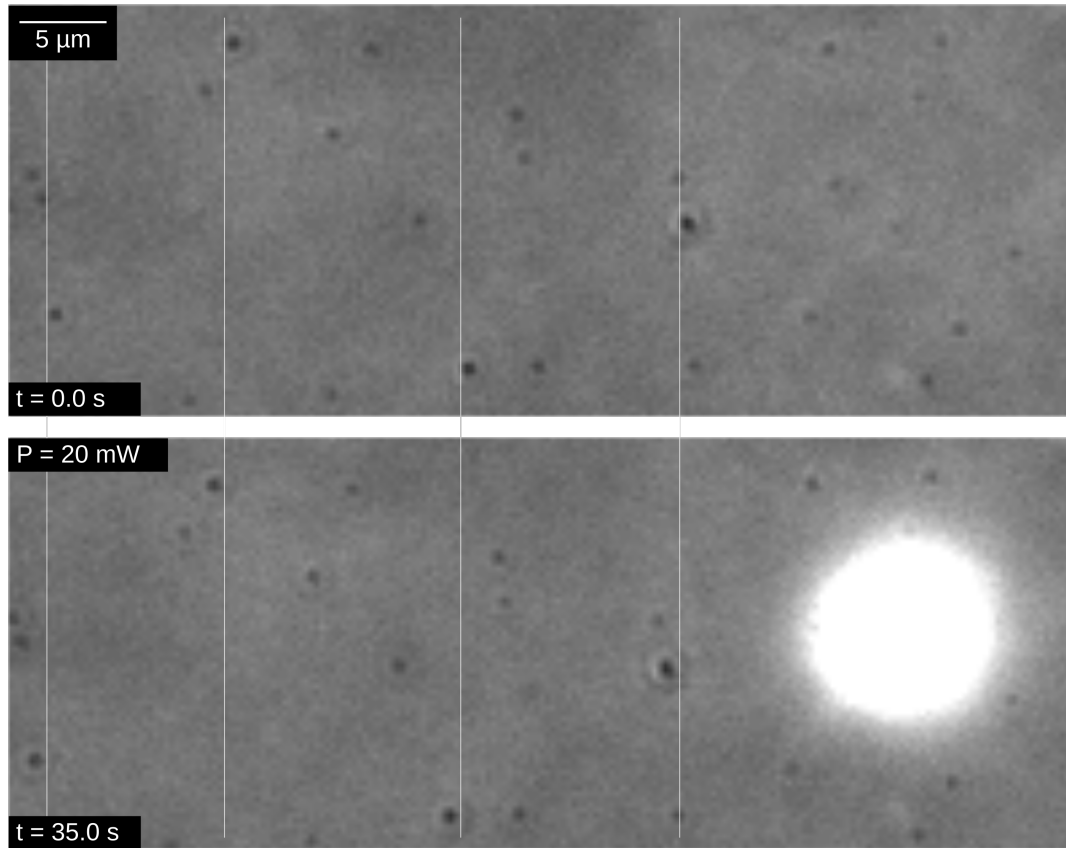


Abbildung 5.1: Experimentell sichtbare thermophoretische Netzwerkverschiebung. Phasenkontrastaufnahme mit einer eingestellten Laserleistung von 15 mW. Bei dem sehr hellen Areal handelt es sich um einen transienten Lösungsmittelkäfig, in dem das Polymer aufgrund der starken Temperaturgradienten komplett verdrängt wird. Die durchgezogenen weißen Linien sind eine Orientierungshilfe zur Sichtbarmachung der thermophoretischen Netzwerkverschiebung. Sie verdeutlichen, dass die durch die Markerteilchen aus Gold visualisierte Verschiebungsamplitude abstandsunabhängig ist. Probe 92, $c = 4.6\%$.

und

$$D = (140 \pm 60) \mu\text{m}^2/\text{s} = (1.4 \pm 6.0) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (5.2)$$

Die einzelnen Fits ergeben jeweils davon abweichende Fehler, die aber durchgängig weit innerhalb der hier angegebenen Unsicherheiten der gefitteten Parameter (mittels *gnuplot*) liegen. Ein Fit mit zwei expliziten Abhängigkeiten konvergiert, wenn einer dieser Parameter festgehalten wird. Setzt man für die Diffusionskonstante den oben angegebenen Wert, ergibt sich mit

$$\Lambda_2 = (150 \pm 50) \mu\text{m}^3/\text{s} \quad (5.3)$$

ein Wert, der im Rahmen der Fehler übereinstimmt.

Ursache für die großen Unsicherheiten ist die relativ starke Streuung der Messdaten. Zusätzlich treten zahlreiche Ausreißer auf, die gegebenenfalls aussortiert werden können. Aufgrund ihrer Menge muss aber auch akzeptiert werden, dass sie die momentan mögliche

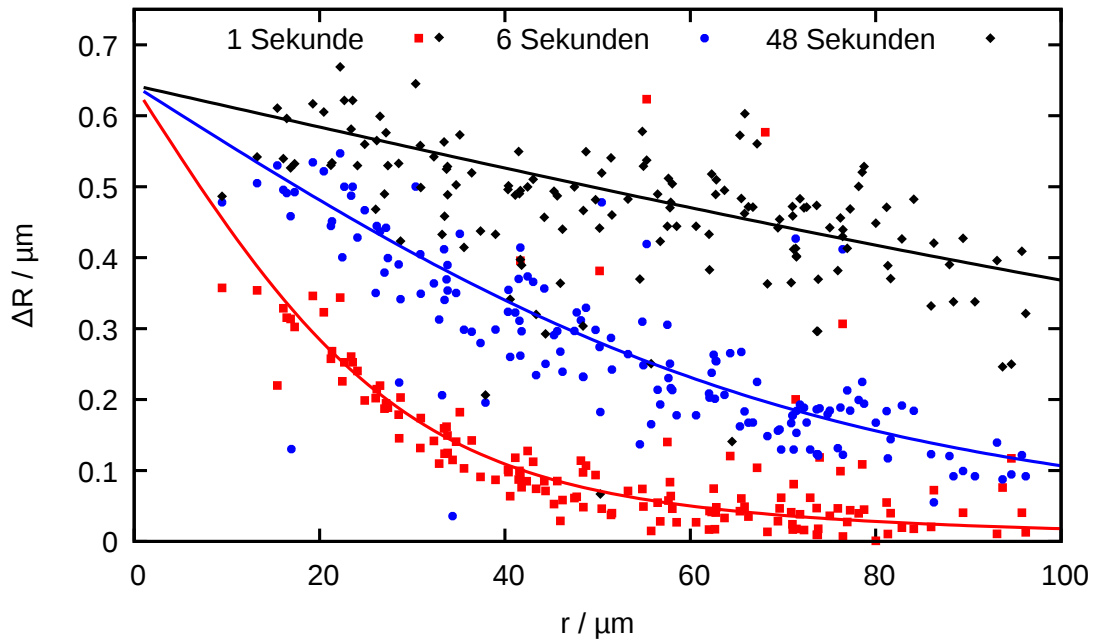


Abbildung 5.2: Verschiebungsfelder für mehrere Zeiten. Für lange Zeiten stellt sich über fast den gesamten einsehbaren Bereich eine nahezu konstante Verschiebungsamplitude ein. Probe 92, $c = 4.6\%$, eingestellte Laserleistung $P = 20 \text{ mW}$. $M_w = 16\,800 \text{ kg/mol}$.

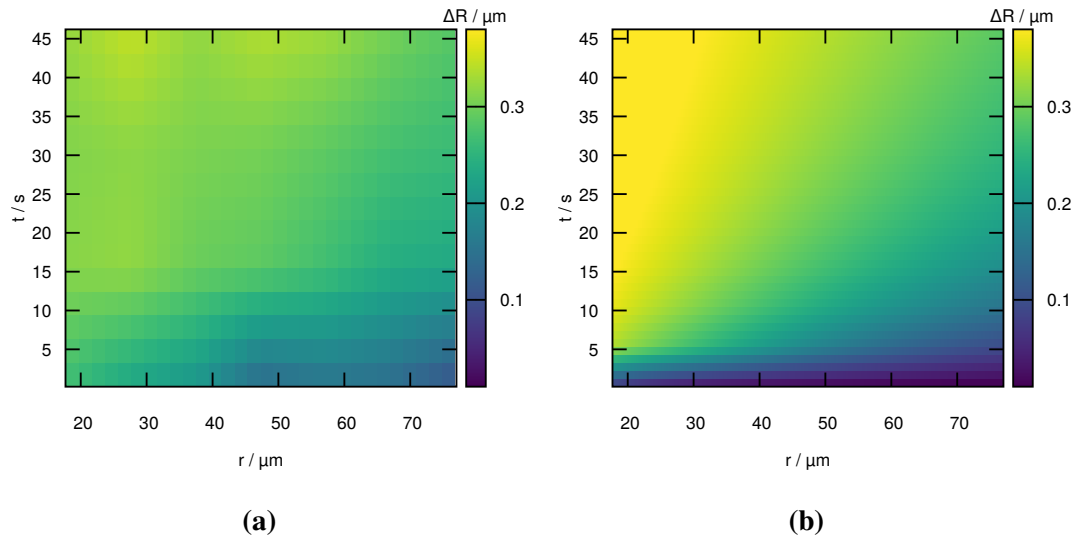


Abbildung 5.3: Verschiebungsfelder $\Delta R(r, t)$ für mehrere Zeiten in farbkodierter Darstellung. (a) Daten aus Abbildung 5.2. (b) Anpassung an die Daten nach Gleichung 4.63. Ein zweidimensionaler Fit ohne vorherige Festsetzung einiger beteiligter Parameter führt zu keinem befriedigendem Ergebnis.

Präzision dieser Messmethode charakterisieren. Im Vergleich mit den Literaturdaten von Referenz¹ [45] von $6.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ zeigt sich, dass der ermittelte Diffusionskoeffizient für die verwendete Konzentration zu groß ist, die Abweichung aber zumindest die Größenordnung richtig wiedergibt. Aus der in Abschnitt 3.3.3 geschilderten Problematik über die genaue Kenntnis der Probenkonzentration nach der Präparation ist zu erwarten, dass die angenommene Konzentration geringer ist, als die tatsächlich in der Probe vorliegende. In diesem Konzentrationsbereich erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Polymerkonzentration, was die Abweichung des ermittelten Koeffizienten teilweise erklärt.

Aus Λ kann mit Gleichung 4.62 potentiell der Thermodiffusionskoeffizient bestimmt werden. Aufgrund der fehlenden Information über die absorbierte Laserleistung ist dies aber nur einer Abschätzung gleichzusetzen. Bei der verwendeten Leistung von 20 mW und einer geschätzten Absorption von 0.25 % ($2R = 100 \text{ nm}$) ergibt sich ($\kappa_{\text{Toluol}} = 0.13 \text{ W}/(\text{m K})$)

$$D_T = 6.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s/K}. \quad (5.4)$$

Das liegt nur wenig unterhalb der von Rauch gemessenen Werte von $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s/K}$ [45]. Mit $0.04/\text{K}$ (im Vergleich zu $0.16/\text{K}$ [45]) liegt der daraus resultierende Soret-Koeffizient folglich ebenfalls etwas zu niedrig.

Grundsätzlich sind die absoluten Werte hier aber nur von zweitrangiger Bedeutung, da mit der absorbierten Laserleistung ein experimenteller Parameter nicht genau genug bestimmt werden kann und die Messungen außerdem, insbesondere aufgrund der auftretenden Drift, starken Unsicherheiten unterliegen. Es zeigt sich dennoch deutlich, dass die bisherige Annahme einer Einschränkung der Netzwerkverschiebung durch die endliche Küvette nicht zutrifft. Die in Kapitel 4 vorgestellten, theoretischen Überlegungen und die daraus resultierende analytische Fitfunktion geben zumindest die Größenordnung der beteiligten physikalischen Größen richtig wieder. Qualitativ beschreiben sie den Kurvenverlauf sehr gut und es kann daraus geschlossen werden, dass die erarbeitete analytische Näherungslösung hinreichend gut approximiert.

Variable Laserleistung Obwohl die Laserleistung als Größe grundsätzlich nicht präzise bestimmt sondern lediglich abgeschätzt werden kann, ist es zumindest sinnvoll zu überprüfen, inwieweit ein System, in dem thermophoretische Netzwerkverschiebung auftritt, linear auf eine Erhöhung der Laserleistung reagiert. Dazu wird im selben Probenbereich ein Kolloid kurzzeitig mit einer eingestellten Laserleistung adressiert. Nach einer Wartezeit von etwa einer Minute wird dies mit einer anderen Laserleistung wiederholt. Wichtig ist für diese Vorgehensweise, dass innerhalb einer Messreihe stets dasselbe Heizkolloid getroffen wird. Um dies experimentell zu ermöglichen, kann nicht bis zu einer sicheren vollständigen Relaxation des Systems abgewartet werden, da durch eine mögliche Drift²

¹Die Literaturdaten entsprechen einem um etwa den Faktor Vier geringeren Molekulargewicht. Die Transportkoeffizienten zeigen in diesem langkettigen Bereich bei der gewählten Konzentration jedoch keine starke Abhängigkeit von dieser Größe.

²Auch bei einer vollständig dichten Küvette ist auf diesen Zeitskalen die mechanische Stabilität des Aufbaus problematisch. Zudem verändert sich allein durch Diffusion die geometrische Position des zu heizenden

sonst womöglich nicht mehr gewährleistet werden kann, dass das Kolloid hinreichend ähnlich im konvergenten Laserstrahl liegt.

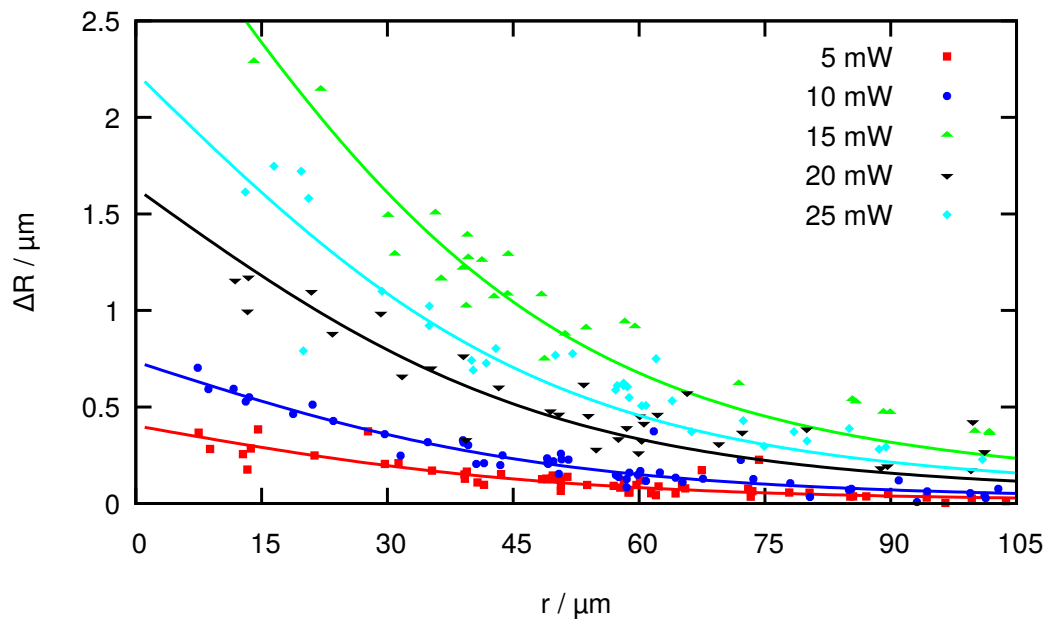


Abbildung 5.4: Verschiebungsfelder für verschiedene Laserleistungen. Bis auf die eingestellte Leistung von 15 mW steigen die Verschiebungsamplituden linear mit der Leistung an. Probe 700, $c = 2.1\%$.

Leistungsabhängige Verschiebungsfelder ($t = 3.0\text{ s}$) einer Versuchsreihe ($c = 2.1\%$, Probe 700) mit sehr geringer Drift ($< 5\text{ nm/s}$), und somit ohne Korrekturpolynom sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Mit Ausnahme der eingestellten Leistung von 15 mW ist ein linearer Anstieg der Verschiebung zu erkennen. Die grundsätzliche Problematik der schwer einzuschätzenden absorbierten Laserleistung verdeutlicht Abbildung 5.5. Dargestellt sind die gefitteten Werte für Λ für einen festgesetzten Diffusionskoeffizienten von $D = 130\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$ (gemittelt aus mehreren, wie oben beschrieben bestimmten Werten über Gleichung 4.63) für Messreihen mit verschiedenen Leistungen an vier unterschiedlichen Positionen innerhalb der Probe (also somit unterschiedlichen Heizteilchen).

In nahezu jeder Messreihe ist mindestens ein vom linearen Verhalten stark abweichender Wert erkennbar. Bemerkenswert ist jedoch, dass die jeweiligen Ausreißer scheinbar auf den linearen Inter- und Extrapolationen anderer Heizteilchen liegen. Zudem ist festzustellen, dass die in der Abbildung dargestellten Geraden eine Steigung besitzen, die in guter Übereinstimmung einem ganzzahligen Vielfachen (2, 3, 4, 6) der flachsten Gerade entsprechen. Prinzipiell kann dies ein Hinweis darauf sein, dass regelmäßig mehr als ein Goldteilchen vom Laser adressiert wird. Dies würde jedoch bedeuten,

Kolloids relativ zum Laserfokus. Eine Submillimetergenauigkeit im Anfahren einer festgelegten Position ist mit dem vorhandenen manuellen Mikroskoptisch nicht möglich. Auch die Steuerung des Laserspots über die Galvanospiegel hat sich dafür als ungeeignet herausgestellt.

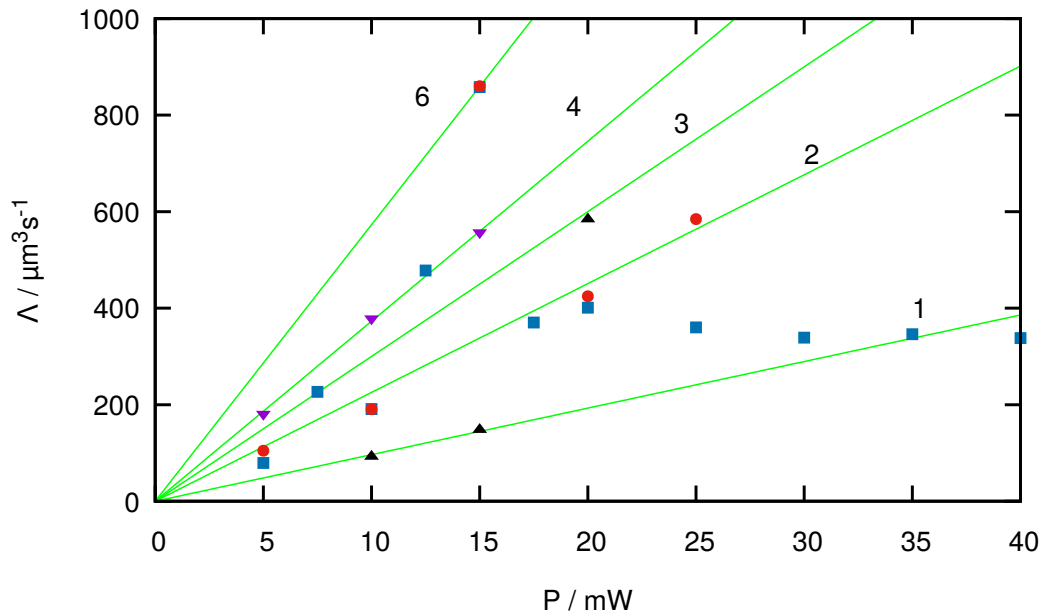


Abbildung 5.5: Fitparameter Λ für verschiedene Leistungen und Messreihen. Es zeigt sich die starke Streuung der Parameter (siehe Text). Die Geraden entsprechen in ihrer Steigung in etwa dem Zweifachen, Dreifachen, Vierfachen und Sechsfachen der flachsten Gerade (gekennzeichnet). Probe 700, $c = 2.1\%$.

dass z.B. für eine Leistung von 15 mW bei der Messreihe aus Abbildung 5.4 (hier rote Kreise) die Zahl der Teilchen im Laserfokus einmalig verdreifacht wird. Die einzige davon abweichende realistische Erklärung für eine derartige scheinbare Quantisierung der absorbierten Laserleistung ist die eines experimentellen Zufalls.

Weiterhin deuten andere Messreihen (Quadrate) eher auf Teilchen hin, deren Position innerhalb des Laserspots über mehrere Einzelmessungen hin ein Maximum der absorbierten Leistung durchläuft. In exakt dieser Messreihe wurde bei einer weiteren Erhöhung der Leistung dann eine massive Verdampfung des Lösungsmittels und die Entstehung einer Gasblase mit einem Durchmesser von ungefähr 40 μm beobachtet.

Die Problematik der nicht genau bestimmbaren absorbierten Leistung wird in Kapitel 6 noch weiter am System PNIPAM in Wasser thematisiert. Die Erkenntnisse an Polystyrol in Toluol zeigen bereits die große Problematik der ungenauen Abschätzbarkeit dieses wichtigen Messparameters und führen dazu, dass derartige Messungen für die präzise Bestimmung von Transportkoeffizienten weniger geeignet sind. Dennoch ist diese Methode gerade bei hochverschlauften Polymerlösungen durchaus nützlich, um besagte Größen einzugrenzen und ihre Größenordnung festzulegen, da viele andere Methoden, wie die OBD oder die Thermogravitationssäule, dann aufgrund größerer Probenabmessungen und somit deutlich erhöhter Diffusionszeiten nicht mehr praktikabel sind.

Bewegung in die dritte Dimension Um zu überprüfen, inwieweit die sichtbare Verschiebung eine z -Komponente beinhaltet, die aufgrund der endlichen Schärfentiefe in

einer Messung nicht auszumachen ist, wurden einige Messungen mit dem vorhandenen Ölimmersionsobjektiv durchgeführt. Aufgrund der deutlich größeren numerischen Apertur kann damit das gleichzeitig scharf abgebildete Höhenintervall, also die Schärfentiefe innerhalb der Küvette, verkleinert werden (ca. $0.4\text{ }\mu\text{m}$ statt $1.0\text{ }\mu\text{m}$ mit einem 40x Objektiv ohne Immersionsmedium). Da ein solches Objektiv einen deutlich geringeren Arbeitsabstand besitzt, kann nicht auf die Standardküvette zurückgegriffen werden. Anstatt der schließenden Hälfte der Klappküvette wurde dabei ein dünnes Deckglas ($h = 0.17\text{ mm}$) verwendet.

Ohne Heizen ergibt sich bereits innerhalb des sichtbaren Bildausschnittes keine einheitliche Schärfe der Kolloide. Da diese Unschärfe nicht zufällig verteilt ist, ist davon auszugehen, dass dies durch eine geringfügige Unebenheit des Polymerfilms, auf dem die Kolloide während der Präparation sedimentieren, verursacht wird. Bei moderaten Heizleistungen ist keine Verschiebung innerhalb der z -Ebene bemerkbar. Erhöht man die Leistung kommt es durch den mit diesem Objektiv noch stärker fokussierten Laser sehr schnell zu einer Gasblasenbildung. Dabei wird eine z -Verschiebung naher Teilchen sichtbar, die aber aufgrund des großen Platzbedarfs der Gasblase entsteht. Grundsätzlich lässt sich schließen, dass die Teilchenverschiebung relativ stark auf die beobachtete xy -Ebene beschränkt ist.

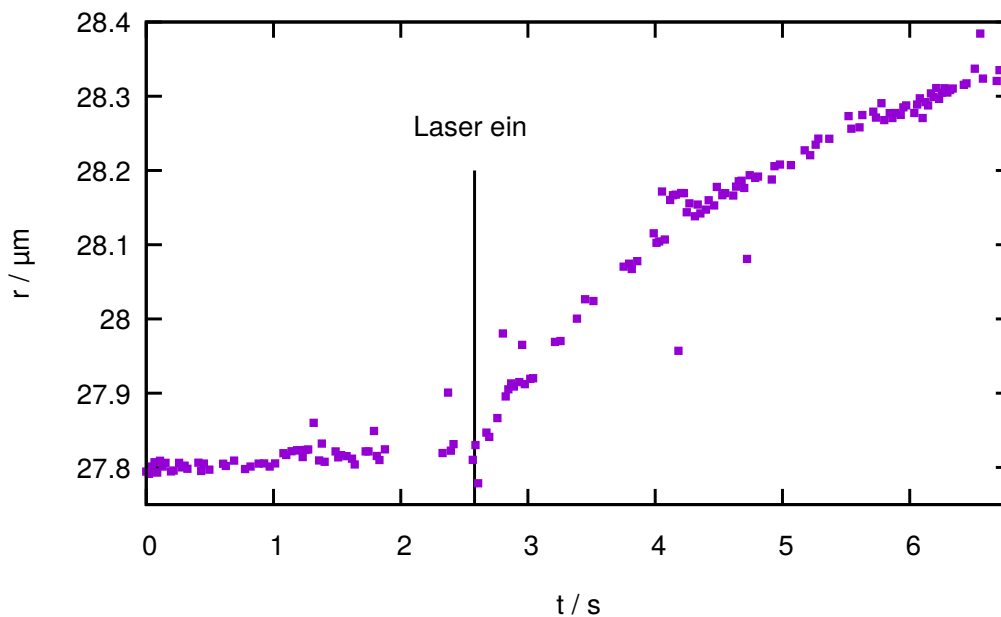


Abbildung 5.6: Verschiebungstrajektorie mit einem Objektiv 60-facher Vergrößerung. Deutlich wird vor allem die verbesserte Genauigkeit der erhaltenen Messdaten. Aufgrund der besseren Abbildungseigenschaften des Objektivs konnten Kolloide mit einem Radius von 100 nm auch im Hellfeld gut sichtbar gemacht werden. Probe 700, $c = 2.1\text{ ‰}$.

Durch die höhere Vergrößerung und numerische Apertur des Immersionsobjektivs verbessern sich auch die Abbildungseigenschaften der Goldkolloide und somit deren Verfolgbarkeit mittels Einzelteilchenverfolgung. In Abbildung 5.6 ist ein Beispiel für die

Abstandstrajektorie in einer solchen Messung dargestellt. Bis auf einige wenige Ausreißer wird hier eine Positionsgenauigkeit von unter 10 nm erreicht.

5.2 Mobilitätserhöhung in hochmolekularen Lösungen nahe der Überlappkonzentration

Alle bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen tendenziell eine zu erwartende Verringerung der Diffusionskoeffizienten bei kleineren Konzentrationen. Der Einfluss des transienten Netzwerks auf den Diffusionskoeffizienten der Polymerketten verringert sich mit Annäherung an die Überlappkonzentration $c^* \approx 0.1\%$ ³ aufgrund des geringeren osmotischen Moduls. Wird diese deutlich unterschritten, ist in einem verdünnten System nicht mehr mit einer beobachtbaren Netzwerkverschiebung zu rechnen, da keine Verschlaufungen existieren. Somit ist eine vollständige Einbettung der Goldnanopartikel nicht mehr gegeben. Eine direkte Visualisierung der Maschenbewegung eines transienten Netzwerks ist dann mangels Netzwerkes nicht mehr gegeben. Aus der daraus resultierenden Bewegungsfreiheit der Teilchen wird dann jedoch die für das Teilchen spürbare Viskosität experimentell zugänglich.

Ein Übergangsbereich konnte bei einer Konzentration von 0.3 % bis 0.6 % ausgemacht werden. Bei derartigen Konzentrationen zeigt sich kein kollektives Netzwerkverschiebungsfeld mehr, wobei bei vereinzelt Teilchen kurzzeitig eine radiale Abstoßung von der Heizquelle beobachtet werden kann. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass verschiedene Kolloide verschieden stark an das Netzwerk koppeln. Weitaus bemerkenswerter ist, dass in diesem Bereich eine deutliche Mobilitätserhöhung der eingebetteten Kolloide sichtbar wird. Im Zeitraum von 10 s und mehr erhöht sich die Amplitude der Fluktuation der Teilchenpositionen deutlich. Nachdem der Laser abgeschaltet wird, relaxiert diese Amplitude auf den ursprünglichen Wert, der in vergrößerten bewegten Bildern noch gerade so sichtbar wird. In Abbildung 5.8 sind beispielhafte Abstandstrajektorien für verschiedene charakteristische Teilchen dargestellt. Sie zeigt auch den Sonderfall eines Teilchens, bei dem weiterhin deutlich eine gerichtete Verschiebung zu erkennen ist, die mit Ausschalten des Lasers relaxiert. Beobachtbar ist dies lediglich bei etwa einem von 100 Teilchen, dann aber stets mit einer derart großen Amplitude.

Wie bereits einleitend bemerkt, visualisieren die Markerteilchen hier statt einer thermophoretischen Netzwerkverschiebung vielmehr die zeitliche Veränderung des Viskositätsfeldes, das sich durch den Soret-Effekt in der Polymerlösung bildet. Im Bereich um das geheizte Kolloid kommt es zur vollständigen Verarmung des Polymers, und eine Lösungsmittelblase entsteht. Rechnungen von Schwaiger[112] sagen nur für Abstände zur Heizquelle von weniger als einem Mikrometer eine fast vollständige Konzentrationsverarmung voraus. Experimentelle Daten [139] der Nullscherviskosität demonstrieren jedoch die starke Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe im beobachteten Konzentrationsbereich. Sie zeigen, dass bei einem vergleichbaren Molekulargewicht von 23 600 kg/mol bei der Erhöhung der Konzentration von 2 mg/cm³ auf 9.2 mg/cm³ eine Erhöhung der

³Abgeschätzt aus einer empirischen Beziehung aus Referenz [42].

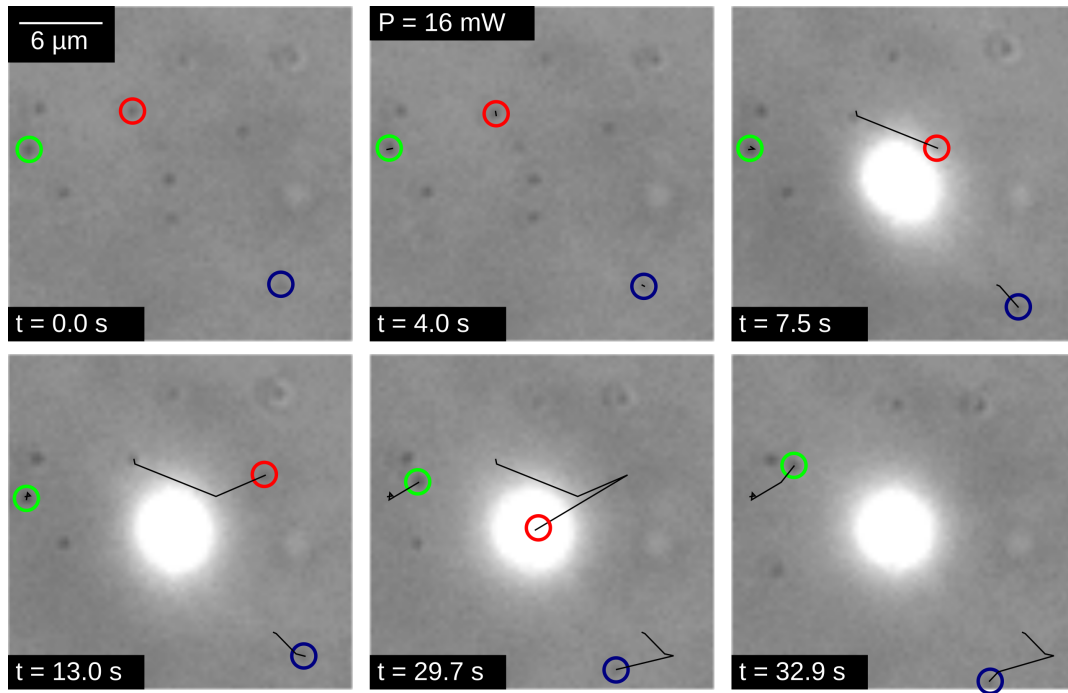


Abbildung 5.7: *Mobilitätserhöhung von Nanopartikeln in PS/Toluol. Aufgrund einer zu geringen Konzentration, und somit kleiner oder verschwindender Netzwerkdicke, ergibt sich kein kollektives Verschiebungsfeld. Nach Einschalten des Lasers bei 4.1 s zeigen einige wenige Teilchen (rot und blau) eine radiale Verschiebung weg von der Heizquelle. Das rot markierte Teilchen stellt dabei einen Sonderfall dar und wird zunächst zum Heizteilchen hin angezogen, dann nach außen hin verschoben und bewegt sich schließlich in den Laserfokus hinein. Nach etwa 10 s beginnen die umliegenden Teilchen eine diffusive Bewegung mit größerer Amplitude zu zeigen. Diese Mobilitätserhöhung ist reversibel und klingt mit Abschalten des Lasers ab. In den Bildern ist jeweils die Trajektorie der einzelnen Teilchen nachempfunden. $c = 0.3 \%$, Probe 705, $P = 15.0 \text{ mW}$.*

Nullscherviskosität von 8.8 mPa s auf 1530 mPa s zu beobachten ist. Obwohl von der Nullscherviskosität nicht direkt auf den Diffusionskoeffizienten im Rahmen der Einstein-Smochulowski Beziehung (Gleichung 2.73) geschlossen werden kann, ist die beobachtete Mobilitätserhöhung in diesem Konzentrationsbereich plausibel.

Eine quantitative Untersuchung der Diffusionskoeffizienten mittels Einzelteilchenverfolgung und die Auswertung der Trajektorien verschiedener Teilchen verspricht quantitative Daten. Durch das Auswerten sehr langer Trajektorien in guter Zeitauflösung kann bei Teilchen in homogener Lösung der Diffusionskoeffizient sehr leicht durch die Auswertung der mittleren Verschiebungsquadratrate, wie in Gleichung 2.72 beschrieben, bestimmt werden. Statistische Schwankungen können aufgrund der großen Datenmenge weitestgehend reduziert werden und die größten Fehlereinflüsse sind in der Polydispersität der Markerteilchen und der Genauigkeit der Positionsbestimmung zu suchen. In einem Feld zeitlich veränderlicher Viskosität bestimmt die gewünschte Zeitauflösung die maximale Anzahl an Einzelschritten, die für die Mittelung verfügbar sind. Demzufolge sind die ermittelten Dat-

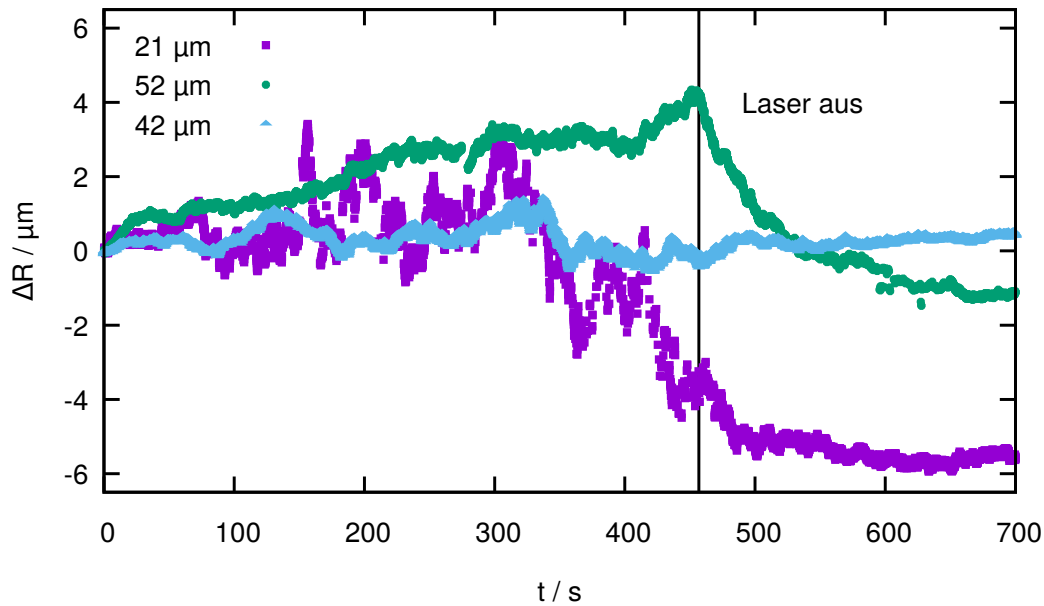


Abbildung 5.8: Abstandstrajektorien mehrerer Teilchen mit zeitabhängiger Diffusion. Die gewählten Teilchen verdeutlichen die Charakteristika der auftretenden Phänomene. Sehr wenige Teilchen zeigen eine Bewegung, die thermophoretischer Netzwerkverschiebung mit hoher Amplitude ähnelt (grün). Grundsätzlich ist für alle Teilchen eine zeitlich zunehmende Diffusionsamplitude anhand der stärker streuenden Abstände erkennbar. Näher an der Heizquelle (dunkelblau) ist dieser Effekt um ein Vielfaches deutlicher als weiter entfernt (hellblau). Im Bereich bis zu einem Abstand von etwa 25 µm zeigt sich eine Tendenz zu einer Nettobewegung in Richtung der Heizquelle. $c = 0.3 \%$, Probe 705, $P = 15.0 \text{ mW}$.

en immer als Kompromiss aus statistischer Genauigkeit und zeitlicher Auflösung zu sehen. Im hier vorliegenden Fall wird dies zunehmend dadurch erschwert, dass die Viskosität sowohl zeitlich als auch räumlich variiert. Hier sind anomal diffusive Phänomene[140] wie Super- und Subdiffusion zu erwarten (je nachdem, ob das Teilchen sich im Bereich minimaler oder maximaler Viskosität startet). Räumliche und zeitliche Einflüsse sind bei Betrachtung des mittleren Verschiebungsquadrats jedoch nicht voneinander trennbar. Somit kann mögliche anomale Diffusion nicht eindeutig identifiziert werden.

Abbildung 5.9 zeigt einige zeitabhängige Diffusionskoeffizienten aus einer lasergeheizten Lösung mit $c = 0.3 \%$. Dabei wurde die Messung in Intervalle von je 30 Einzelbildern unterteilt, was in etwa einer Zeitauflösung von 1.5 s entspricht. Die daraus resultierende, sehr geringe Zahl von Schritten für die Mittelung (für eine gute Datenlage sind mehr als 1000 Schritte zu empfehlen) führt zu den relativ großen Schwankungen in den Ergebnissen. Die Basislinie des Diffusionskoeffizienten, die zu Beginn und gegen Ende der Messung erreicht wird, entspricht in etwa der Größenordnung der Messgenauigkeit. Das führt dazu, dass die rechnerische Vervielfältigung des Diffusionskoeffizienten kleiner erscheint, als dies subjektiv bei der Betrachtung von bewegten Messaufnahmen den Anschein hat.

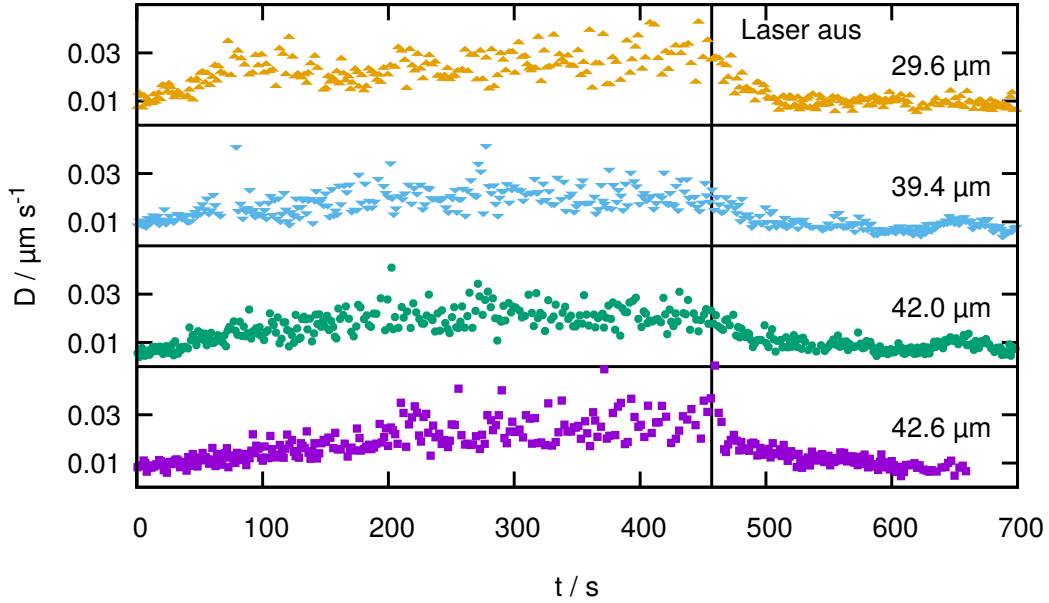


Abbildung 5.9: Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten mehrerer Teilchen. Bei den Beispielen handelt es sich um Teilchen im Abstand zwischen 29 µm und 43 µm. Nach Einschalten des Lasers zu Beginn der Messung zeigt sich eine langsame Erhöhung des Diffusionskoeffizienten. Die maximal erreichte Amplitude entspricht nach der Einstein-Smolchulowski Beziehung ($R = 50$ nm, Gleichung 2.73) einer dynamischen Viskosität von $\eta = 100$ mPa s. Das Abschalten des Lasers verursacht eine zügige Systemrelaxation und die damit verbundene Verlangsamung der Teilchendiffusion. Für Teilchen in kleinerem Abstand zur Heizquelle ist die Ortsabhängigkeit der relativen Mobilitätserhöhung so groß, dass die obige Darstellung aufgrund der starken Streuung der Daten unübersichtlich wird. $c = 0.3$ %, Probe 705, $P = 15.0$ mW.

Der Effekt ist, ebenso wie die thermophoretische Netzwerkverschiebung, sehr langreichweitig und auch im Abstand von 50 µm ist nach hinreichend langer Zeit noch eine Erhöhung der Mobilität erkennbar. Zur Einschätzung des Effektes sind in Abbildung 5.10 die Verhältnisse der bestimmten Diffusionskoeffizienten D_0 (vor dem Heizen), D_1 (nach Relaxation) und D_{\max} (kurz vor Abschalten des Lasers) dargestellt. Das Verhältnis $D_{\max} D_0^{-1}$ divergiert nahe an der Heizquelle, wo sehr starke Konzentrationsverschiebungen zu erwarten sind. Aus $D_1 D_0^{-1}$ wird deutlich, dass zwar eine vollständige Reversibilität des Diffusionskoeffizienten zu erkennen ist und diese nicht vom Abstand abhängt, aber relativ starke Streuung aufgrund der Messunsicherheit sichtbar wird.

Reduziert man die Konzentration weiter verschwindet dieser Effekt in seiner Deutlichkeit. Wie in Abbildung 5.11 bei einer Konzentration von 0.2 % dargestellt ist, ist eine zeitliche Erhöhung des Diffusionskoeffizienten nur noch im Bereich von 10 µm um die Heizquelle zu beobachten. Da zudem die Grundmobilität der Kolloide weiter erhöht ist, zeigt sich ein noch stärkerer Einfluss durch die zeitliche Zufallsmigration der beobachteten Teilchen. Im Bereich zwischen 100 und 150 Sekunden ist in dieser Messung eine geringfügige Korrelation

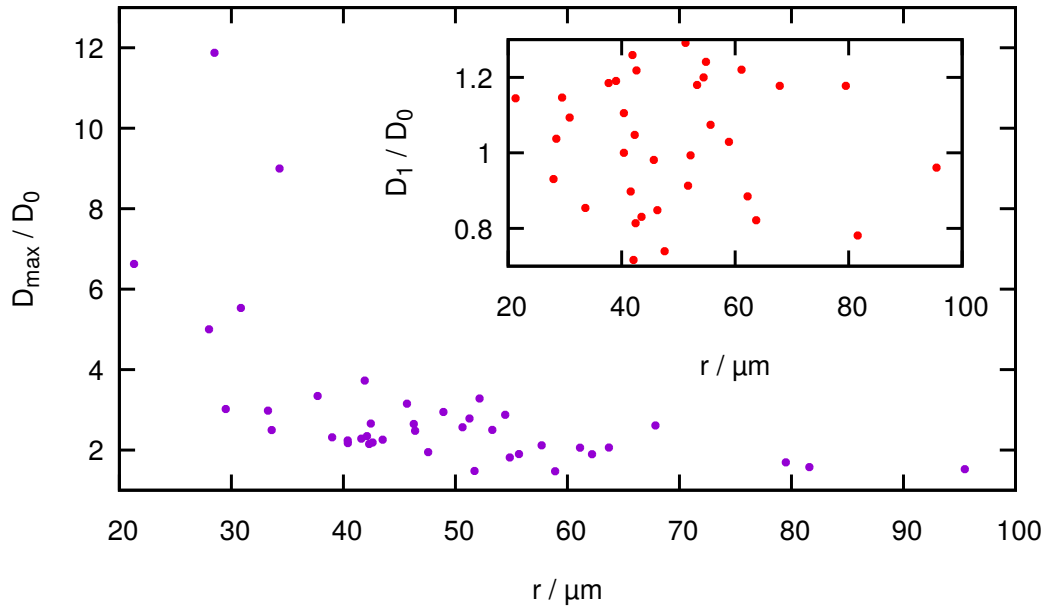


Abbildung 5.10: Relative Vergrößerung der Diffusionskoeffizienten. Aufgetragen sind abstandsabhängig jeweils die Verhältnisse aus Diffusionskoeffizient kurz vor (D_{\max}) bzw. lange nach (D_1) Ausschalten des Lasers und dem Diffusionskoeffizienten vor dem Einschalten (D_0). Da D_0 und D_1 aufgrund der geringen Amplitude schon eine große Unsicherheit aufgrund der Ungenauigkeit der Positionsbestimmung erfahren, sind die absoluten Werte nur eingeschränkt zu deuten. Insgesamt zeigt sich ein klarer Trend zu einer Verstärkung der Mobilitätserhöhung hin zur Heizquelle, wo die Konzentrationsveränderung am stärksten ist. $c = 0.3\%$, Probe 705, $P = 15.0\text{ mW}$.

zwischen dem Abstand des Teilchens und dessen Diffusionskoeffizient zu erkennen. Eine gerichtete Verschiebung von Kolloiden durch eine Kopplung an Polymerketten ist nicht mehr zu beobachten, da hier schlichtweg kein transientes Netzwerk mehr vorliegt.

Bezüglich der Datenlage zeigt sich bei zunehmender Verringerung der Konzentration eine entscheidende Schwierigkeit. Der räumliche Bereich, in dem während eines Heizvorgangs eine Änderung der Dynamik zu beobachten ist, schrumpft, und die für Beobachtungen bedeutsame Fläche wird auf etwa 1 % der gesamten einsehbaren Fläche beschränkt.

Eine weitere Reduzierung der Konzentration auf 0.1 % zeigt dann bereits keine sichtbaren Unterschiede in den charakteristischen Merkmalen. Hervorzuheben ist, dass die Präparationsmethode hier zunehmend versagt. Durch die geringe Polymerkonzentration in Lösung, die in etwa der Überlappkonzentration entspricht, verbleibt nach Eintrocknen nur noch ein sehr inhomogener und nicht durchgängiger Polymerfilm auf der Küvette. Dieser wirkt gegenüber den Goldnanopartikelsuspension weitaus weniger hydrophob. Somit wird es erschwert, die Kolloide in die Polymerlösung einzubringen. Nach abgeschlossener Präparation sind in vielen Bereichen der Probe unbewegliche Kolloide zu beobachten, die auf der Küvette adsorbiert sind.

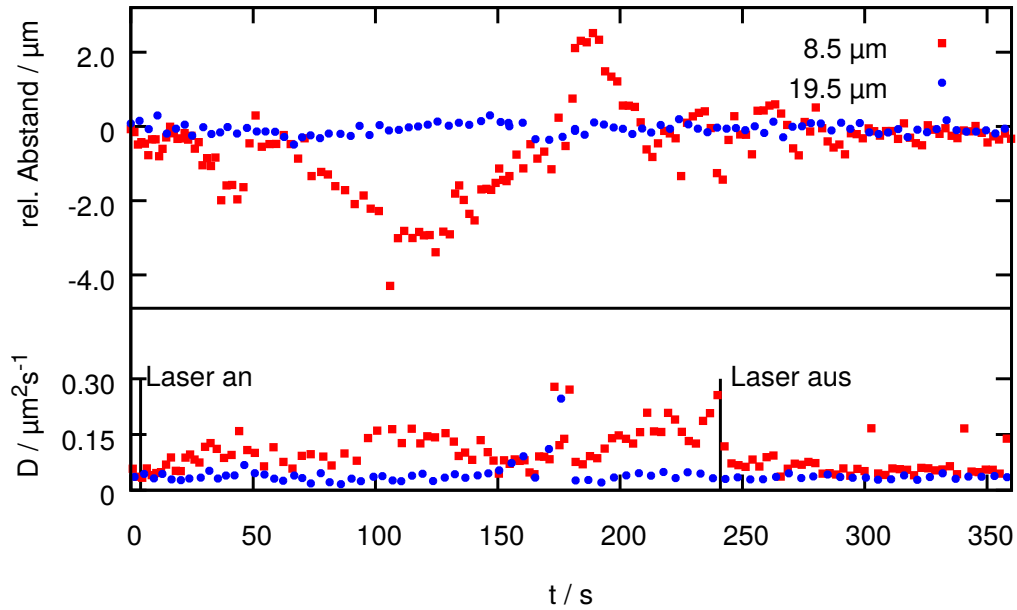


Abbildung 5.11: Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten und Abstände zweier Teilchen. Eine noch weiter reduzierte Konzentration verringert die durch lokales Heizen erzeugte Mobilitätserhöhung. Durch die geringere Gesamtkonzentration verringert sich nicht nur die absolute Konzentrationsveränderung nahe an der Heizquelle, sondern auch die resultierende Viskositätsänderung deutlich. Die messbare Erhöhung der Mobilität ist zudem auf einen kleineren räumlichen Bereich um die Heizquelle begrenzt. Bei $t = 175$ s erzeugte eine Vibration des Messaufbaus eine große Momentanabweichung. Im Bereich von etwa 100 Sekunden lässt sich zudem deutlich eine Korrelation zwischen dem momentanen Diffusionskoeffizienten und dem Abstand zur Heizquelle erkennen. $c = 0.2$ ‰, Probe 706, $P = 15.0$ mW.

Hinsichtlich der Zeitskala des Effekts der erhöhten Mobilität durch die lokale Heizung kann Gleichung 4.25 für eine ungefähre Abschätzung genutzt werden. Mit dem Thermoeffusionskoeffizient im Grenzfall verdünnter Lösungen, $D_T^0 \approx 1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}/\text{K}$ [41], ergibt sich bei einer Migrationsdistanz von $20 \mu\text{m}$ vom Koordinatenursprung aus eine Zeit von etwa 5 s bei einer absorbierten Leistung von 1 mW. Mit geringerer Leistung steigt diese Zeit an. Gedeutet werden kann sie primär als diejenige Zeit, nach der im Abstand von $20 \mu\text{m}$ keine zusätzliche Erhöhung der Mobilität mehr beobachtbar sein sollte. Zu einem späteren Zeitpunkt kann keine zusätzliche Verringerung entstehen, da aus dem Koordinatenursprung aufgrund der dortigen vollständigen Verarmung keine Polymersegmente mehr migrieren können. Aufgrund der vereinfachenden Annahmen von Gleichung 4.25 (kein Konzentrationsgradient) ist dies jedoch nur eine untere Abschätzung. Dennoch deutet die Übereinstimmung in der Größenordnung darauf hin, dass die Zeitskala der abgeschätzten Konzentrationsverarmung zu den Beobachtungen konform ist.

5.3 Molekulargewichtsabhängigkeit, niedermolekulare Lösungen

Messungen mit anderen Molekulargewichten wurden nur vereinzelt durchgeführt, sind aber prinzipiell von großem Interesse. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die Kopplung von Kolloiden und transientem Netzwerk und die dadurch visualisierte Netzwerkverschiebung in Zusammenhang zur typischen Entschlaufungszeit im Sinne des Reptationsmodells gesetzt werden können. Da die Amplitude der thermophoretischen Verschiebung linear vom Soret-Koeffizient abhängt, ist bei Verwendung kürzerer Ketten prinzipiell ein ähnlich starker Effekt zu erwarten, sofern man sich nicht mehr in verdünnter Lösung befindet.

In Referenz [113] (Abbildung 7) ist die Trajektorie eines Teilchens dargestellt, das im Abstand von etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ zu einem geheizten Kolloid ($P = 11.25\text{ mW}$) eine wohl rein diffusive Bewegung in einer relativ kurzkettigen Lösung aus Polystyrol und Toluol ($M_w = 500\text{ kg/mol}$, $c = 6\text{ }\%$) vollführt. Dieses Bild ist für Konzentrationen der Größenordnung $c < 15\text{ }\%$ typisch. Eine thermophoretische Netzwerkverschiebung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die Diffusionsamplitude zu groß ist, um eine mögliche überlagerte gerichtete Bewegung auszumachen, sofern diese eine Amplitude von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ hat.

Um die Beweglichkeit soweit einzuschränken, dass auch kleine Auslenkungen sichtbar werden, ist eine starke Konzentrationserhöhung bis in den Bereich einer massensymmetrischen Lösung nötig. In Abbildung 5.12⁵ sind Verschiebungstrajektorien mehrerer Teilchen in einer Lösung von $56.6\text{ }\%$ dargestellt. Es zeigt sich ein zu sämtlichen Messungen mit sehr hohem Molekulargewicht abweichendes Bild. Das Erhitzen des Kolloids bewirkt eine sehr schnelle Bewegung der Markerteilchen um etwa $0.1\text{ }\mu\text{m}$ in Richtung der Heizquelle. Diese erscheint abstandsunabhängig und ist derart schnell, dass sie im Rahmen der Messbedingungen nicht aufzulösen ist. Innerhalb von etwa 50 ms (bzw. etwa drei Einzelaufnahmen) ist die vollständige Amplitude erreicht.

Auf diesen zusätzlichen Effekt folgt eine thermophoretische Netzwerkverschiebung mit einer relativ geringen maximalen Verschiebungsamplitude von ebenfalls etwa $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Da bei derart hohen Konzentrationen in etwa das Maximum des Diffusionskoeffizienten der Lösung erreicht ist, und der Thermoeffusionskoeffizient hier bereits abnimmt[41], liegt das aber im Rahmen der Erwartung. Nach Abschalten des Lasers relaxieren beide Effekte vollständig und auf identischen Zeitskalen wie ihre Entstehung. Abbildung 5.13 zeigt eine Verschiebungstrajektorie aus Abbildung 5.12, bei der die zusätzliche Bewegung entgegen der Netzwerkverschiebung herausgerechnet ist.

Für die schnelle Anziehung kommen verschiedene Ursachen in Frage. Einerseits könnte hier eine thermischen Linse durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex sichtbar werden. Derartige Effekte sind als Nanolinsen bekannt[141] und werden im Rahmen der *single particle photothermal deflection microscopy*[142] zur Messung von thermischen Diffusivitäten verwendet. Allerdings handelt es sich dabei um einen Effekt, der selbst bei sehr starkem Heizen auf wenige Mikrometer um ein Kolloid beschränkt

⁵Bei diesen Kurven liegt in den Originaldaten eine sehr starke Drift über der Verschiebung. Sie wurde durch ein Polynom zweiten Grades korrigiert.

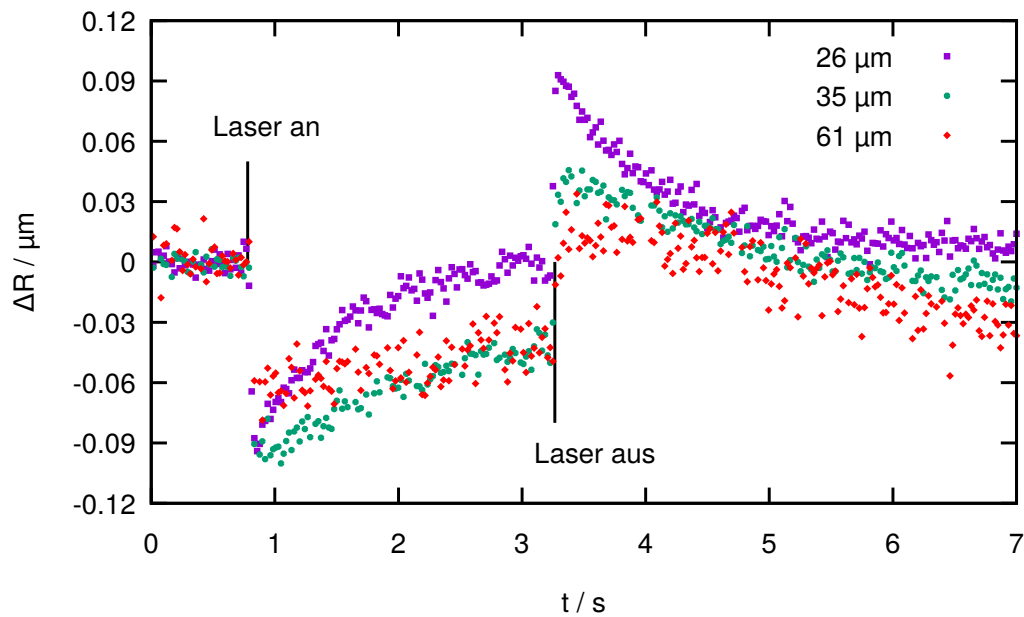


Abbildung 5.12: Verschiebungstrajektorien in kurzketigen, konzentrierten Lösungen. Nach Einschalten des Lasers zeigt sich zunächst eine Bewegung in Richtung des geheizten Kolloids, die ebenfalls reversibel ist, aber so schnell abläuft, dass sie nicht zeitlich aufgelöst werden kann. Aufgrund der kurzen Zeitskala liegt nahe, dass es sich um einen thermischen Linseneffekt handeln könnte. Die thermophoretische Netzwerkverschiebung hat bei dieser Konzentration und diesem Molekulargewicht eine deutlich kleinere Amplitude, da der Soret-Koeffizient der Lösung mit einem Wert von $0.02/\text{K}[45]^4$ relativ gering ist. $c = 56.6\%$, Probe 90, $M_w = 500 \text{ kg/mol}$, $P = 5.0 \text{ mW}$.

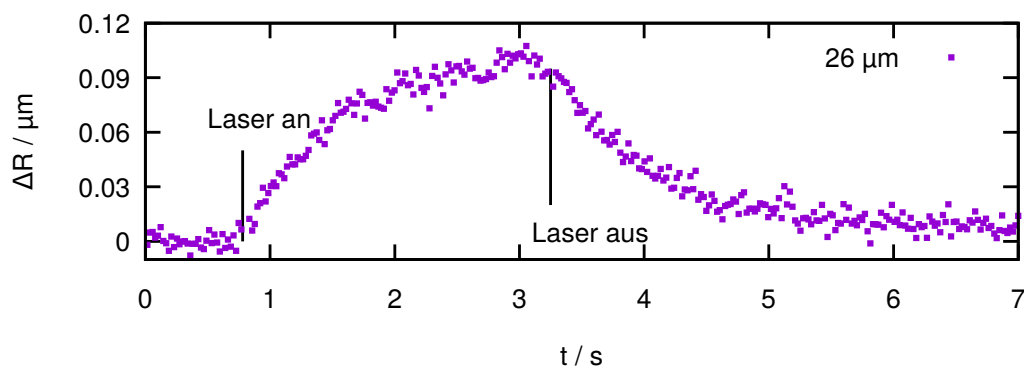


Abbildung 5.13: Verschiebungstrajektorie in kurzketiger, konzentrierter Lösung (modifiziert). Es handelt sich um die Trajektorie, die bereits in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Die zusätzliche Bewegung entgegen der eigentlichen Netzwerkverschiebung wurde hierbei durch einfache Addition während des Heizvorgangs herausgerechnet. Es ergibt sich dann der erwartete Kurvenverlauf von therophoretischer Verschiebung.

ist. In der in Abbildung 5.12 dargestellten Messung (und anderen) ist ein Linseneffekt auch im Abstand von $60\mu\text{m}$ noch in nahezu identischer Amplitude wie sehr nahe am Heizkolloid zu sehen. Zudem stellt sich die Frage, warum ein solcher Effekt in niedriger konzentrierten Proben unabhängig vom Molekulargewicht nicht erkennbar ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der thermischen Veränderung des Brechungsindex $(\partial n / \partial T^{-1})_{p,v}$ ist relativ gering, eine Molmassenabhängigkeit quasi nicht vorhanden[143]. Direkt an der Oberfläche des Kolloids ist aufgrund der starken Konzentrationsverschiebung eine Veränderung des Brechungsindex von etwa 0.05 über wenige Mikrometer zu erwarten. Dieser Effekt ist aber deutlich langsamer und eine derartige Langreichweitigkeit ist nicht damit zu erklären.

Ein zweiter Ansatz ist derjenige einer Abnahme der Lösungsmittelgüte. Eine viskoelastische Verformung des Netzwerkes durch eine Komprimierung des Netzwerkes in Folge einer Abnahme der Lösungsmittelgüte ist plausibel und kann auf derart kurzen Zeitskalen ablaufen. Allerdings ist anzuzweifeln, dass ein solcher Effekt auch in Abständen von mehr als $50\mu\text{m}$ von der Heizquelle noch in gleicher Amplitude und praktisch identisch schnell auftritt. Insgesamt ist es nicht möglich, den Ursprung des Effektes im Rahmen dieser Arbeit vollständig zu klären. Dazu sind insbesondere weitere Untersuchungen mit zunehmend geringerem Molekulargewicht nötig. Ein Vergleich mit größeren Molekulargewichten ist im Rahmen der momentanen Präparationsmethode als unmöglich anzusehen, da eine Polymerkonzentration im Bereich einer symmetrischen Mischung nicht handhabbar ist.

5.4 Fazit

Mit möglichst lang andauernden Heizsequenzen wurde demonstriert, dass die erarbeitete Näherungslösung für die Zeitentwicklung des Verschiebungsfeldes zumindest in annehmbarer Näherung quantitative Ergebnisse wiedergibt. Primär steht einer verlässlichen Anwendbarkeit insbesondere die fehlende Bestimmbarkeit der absorbierten Laserleistung im Weg. Vor allem aber konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage einer konstanten Gleichgewichtsverschiebung experimentell deutlich klarer zu beobachten ist, als bisher bekannt war, und nicht durch die Küvettegeometrie eingeschränkt wird.

Zudem konnte deutlich gemacht werden, wie die thermophoretische Netzwerkverschiebung mit Verringerung der Polymerkonzentration zunächst in eine lokale Mobilitätssteigerung aufgrund des Soret-Effekts übergeht. Ein direkter und messbarer Einfluss der Netzwerkentschlaufungszeiten im Sinne des Reptationsmodells konnte nicht ausgemacht werden. Hinsichtlich einer Verringerung des Molekulargewichts der verwendeten Polymere konnte beobachtet werden, dass zusätzlich zur thermophoretischen Verschiebung ein schneller, höchstwahrscheinlich thermischer Effekt sichtbar wird.

Das untersuchte Modellsystem bietet den Spielraum, zukünftig systematische Untersuchungen durchzuführen. Die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Dynamik muss für verschiedene Molekulargewichte durchgeführt werden, um zu überprüfen, inwieweit der Grenzbereich zwischen thermophoretischer Verschiebung und Mobilitätssteigerung vergleichbar mit Konzentration und Molekulargewicht skaliert wie die Überlappkonzentration und eine Korrelation vorliegt. Weiterhin wurde der gesamte Re-

5 Thermophoretische Verschiebung in Polystyrol und Toluol

laxationsprozess nach Abschalten der Laserheizung hier nicht thematisiert und kann von großem Interesse sein. Beide Ansatzpunkte anzugehen ist jedoch erst dann sinnvoll, wenn der bestehende Aufbau sinnvoll verbessert und erweitert wurde (siehe dazu Kapitel 8).

6 Temperaturgradienten und Thermophoretische Verschiebung im phasenseparierenden System PNIPAM Wasser

Dieses Kapitel ist der Untersuchung der phasenseparierenden Polymerlösung von PNIPAM in Wasser gewidmet. Zentrale Inhalte entsprechen den Publikationen [114, 115]. Da erste Untersuchungen dazu bereits in meiner Masterarbeit durchgeführt wurden, ist ein geringfügiger inhaltlicher Überlapp unvermeidlich.

Der experimentelle Fokus liegt in diesem Kapitel auf der Beobachtung im Lichtmikroskop unter Verwendung von lasergeheizten Kolloiden und somit starken radialen Temperaturgradienten. Unterstützt werden diese durch Trübungsmessungen und dynamische Lichtstreuung. Zudem ergänzen einige kleinere qualitative Rechnungen die Beobachtungen. Thematisch werden zunächst niedermolekulare Lösungen verschiedener Konzentration, später hochmolekulare hochverschlaufte Lösungen betrachtet.

6.1 Messung des Phasenübergangs

Wie bereits in Kapitel 2.2.6 und Tabelle 2.1 dargestellt, wird bei PNIPAM in Wasser in der Literatur zumeist universell von einem Phasenübergang bei 32 °C gesprochen, obwohl die genauen Werte oft außerhalb der Toleranzen davon abweichen. Auch für die beiden verwendeten Polymere verschiedener Molekulargewichte (und unterschiedlicher Hersteller) ergibt sich eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, die in Abbildung 6.1a sichtbar wird. Es fällt auf, dass die Probe mit einem niedrigen Molekulargewicht von $M_n = 10 \text{ kg/mol}$ eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit zeigt und in absoluten Zahlenwerten durchschnittlich bei einer um 1.5 °C geringeren Temperatur entmischt. Diese Temperatur wurde hier über den Abfall der transmittierten Intensität auf die Hälfte der Ursprungsintensität ermittelt.

Aussagen über den kritischen Punkt sind mit den gemessenen Proben nicht möglich, da höhere Konzentrationen durch zu große Scherviskositäten mit dem vorhandenen Aufbau nicht handzuhaben waren. Für das hohe Molekulargewicht von $M_n = 2300 \text{ kg/mol}$ scheiterte die Einstellung höherer Konzentrationen bereits an einer auch nach Wochen unvollständigen Löslichkeit. Zur Verdeutlichung des Einflusses des Molekulargewichts auf die Entmischung sind in Abbildung 6.1b Beispielkurven einer Trübungsmessung mit verschiedenen Proben dargestellt. Probe 1202 (hohes Molekulargewicht) und Probe 9

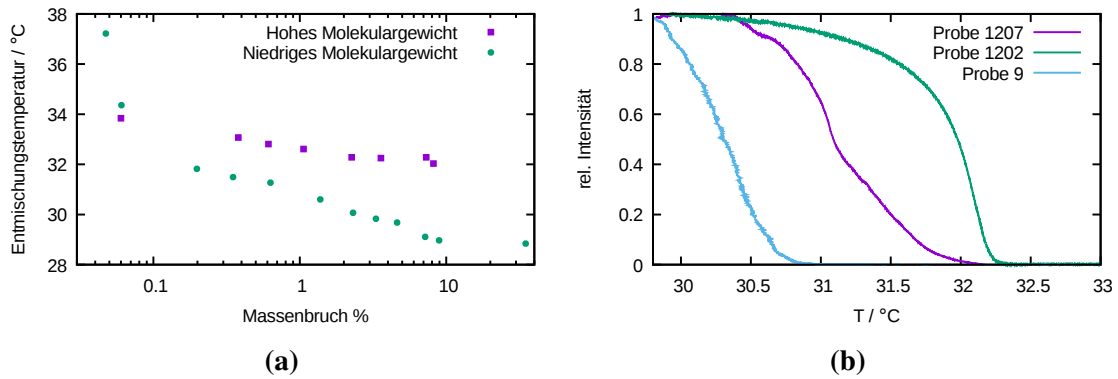


Abbildung 6.1: Phasendiagramme verwendeter Proben PNIPAM/Wasser. (a) Hohes ($M_n = 2300 \text{ kg/mol}$) und niedriges ($M_n = 10 \text{ kg/mol}$) Molekulargewicht zeigen ein voneinander abweichendes Phasenverhalten. Niedermolekulare Proben zeichnen sich durch eine niedrigere Entmischungstemperatur und eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit aus. Die kritischen Punkte konnten nicht vermessen werden. (b) Beispielhafte Trübungskurven verschiedener Proben. Dabei bezeichnen 1202 und 9 hoch- bzw. niedermolekulare Proben mit einer Konzentration von je 2.3 %. Probe 1207 ist mit Polymeren beider Molekulargewichte angesetzt (1.6 % hochmolekular, 0.8 % niedermolekular). Ein Teil der Messdaten entstammt der Masterarbeit des Autors. Temperaturrampe 5 K/h.

(niedriges Molekulargewicht) sind dabei jeweils auf etwa 2.3 % konzentriert. Die Probe 1207 dagegen beinhaltet zu 1.6 % hochmolekulare, zu 0.9 % niedermolekulare Polymerketten. Im Experiment führt dies nicht nur zu einer sichtbaren Entmischungstemperatur, die zwischen den beiden Reinproben liegt, sondern auch zu einem reproduzierbaren zweistufigen Intensitätsabfall.

Insgesamt bestätigt sich die in Abschnitt 2.2.6 dargelegte Molekulargewichtsabhängigkeit insoweit, dass für kurzkettinge Proben wie in der Literatur berichtet eine Absenkung der Entmischungstemperaturen beobachtet werden kann, die vermutlich auf die Endgruppen zurückzuführen ist. Aufgrund der fehlenden Daten über das exakte Herstellungsverfahren der kommerziellen Polymere (*Sigma Aldrich*) ist eine weiterführende Deutung dieser Abweichung nicht sinnvoll.

6.2 Phasenseparation und Konvektion im verdünnten niedermolekularen Bereich

Untersuchungen von radialen Temperaturgradienten in stark verdünnten Proben niedermolekularer Polymerlösungen wurden nur vereinzelt durchgeführt und sind nicht Teil der einleitend genannten Veröffentlichungen.

Prinzipiell erwartet man in einem Temperaturgradienten eine räumliche Variation des Phasenzustandes. Aufgrund der zur Heizquelle hin nichtlinearen Temperaturerhöhung ist die Deutung für kleine Abstände jedoch zunehmend erschwert. Für sehr große

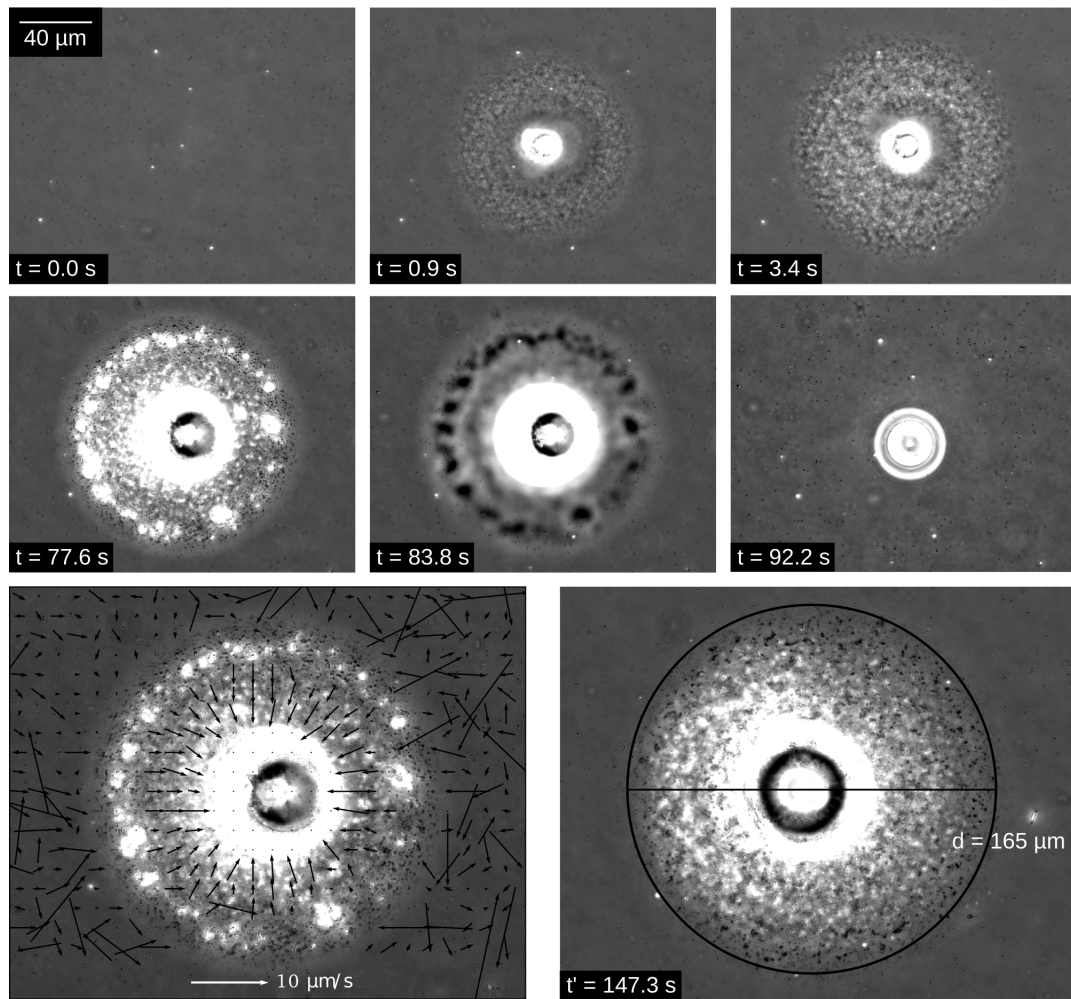


Abbildung 6.2: Punktförmiges Heizen einer niedrig konzentrierten Probe PNIPAM/Wasser. Die oberen sechs Bilder zeigen eine Zeitreihe, die das ursprüngliche Gleichgewicht, Heizen und die folgende Relaxation beinhalten. Es baut sich ein lokaler entmischter Bereich dort auf, wo die Temperatur die Entmischungstemperatur überschreitet. Links unten ist anhand einer PIV Auswertung deutlich gemacht, dass innerhalb des Zweiphasengebiets Konvektion sichtbar wird, während außerhalb nur eine diffusive Bewegung ermittelt werden kann. Rechts unten wird sichtbar, wie sich nach langem Heizen inhomogen verteilt Aggregate hoher Polymeranreicherung bilden. Der Durchmesser des entmischten Bereiches beträgt dort in etwa $165\ \mu\text{m}$. Massenbruch $c = 0.5\ \%$, Probe 11. Applizierte Laserleistung $210\ \text{mW}$. Messung im Phasenkontrast. Kolloidradius $R = 125\ \text{nm}$.

Abstände von mehreren zehntausend Teilchendurchmessern ist dagegen bereits von einem räumlich nahezu invarianten Temperaturfeld und näherungsweise einem lokalen Einphasenzustand auszugehen. Innerhalb des Bereiches, in dem die Temperatur die Phasenübergangstemperatur übersteigt, liegt das binäre System lokal nicht mehr in einem Einphasenzustand vor. Der Zustand im Übergangsbereich zwischen einphasigem und zweiphasigem Teil des Probenvolumens in Anwesenheit eines Temperaturgradienten, im Weiteren als Phasengrenze bezeichnet, ist von großem Interesse. An der Oberfläche des geheizten Teilchens sind aufgrund der dort erreichbaren Temperaturen von 1×10^3 K (allerdings begrenzt auf ein sehr kleines Volumen) keine Voraussagen zu treffen.

An einem exemplarischen Beispiel ($c = 0.5\%$) ist dies in Abbildung 6.2 dargestellt. Bei einer am Laser eingestellten Heizleistung von 210 mW ist dort der zeitliche Verlauf einer räumlichen Entmischung anhand von mehreren Phasenkontrastaufnahmen dargestellt. In den ersten Sekunden der Messung ist allgemein ein rapides Entmischen rund um die Heizquelle festzustellen. Dieses wächst dabei von innen heraus nach außen und ist an der inhomogenen Struktur zu erkennen. Mittig zeichnet sich ein hell leuchtender Bereich ab, bei dem die Darstellung durch einen lokal sehr großen Brechungsindexunterschied zum umliegenden Medium überbelichtet erscheint. Eine Anpassung der Belichtungszeit zur Auflösung dieses kleinen Bereiches führt jedoch zu einem Verlust jeglicher Bildinformation im Restbild.

Nach längerem Heizen erkennt man anhand des Bildes bei 77.6 s eine zunehmende Veränderung des Zweiphasengebietes. Diese geht einher mit einer sichtbaren Konvektion innerhalb des entmischten Bereiches. Aus der zeitlichen Korrelation der damit verbundenen Brechungsindexfluktuationen kann die Konvektionsgeschwindigkeit ortsaufgelöst über die PIV-Methode quantifiziert werden. Eine solche Analyse ist ebenfalls in Abbildung 6.2 (links unten) dargestellt. Im äußeren Bereich zeigen die zufällig verteilten Amplituden und Richtungen, dass dort der diffusive Charakter der Goldteilchen überwiegt. An der Grenze zum phasenentmischten Bereich zeigt sich dagegen keinerlei Bewegung. Zur Heizquelle hin erhöht sich die Geschwindigkeit deutlich. Dies ist eine aus der Kontinuitätsgleichung notwendige Folge der radial einwärtigen Strömung und dem somit verengenden Querschnitt. Obwohl über die weitere Struktur der Konvektion aufgrund der auf die xy -Ebene beschränkten Aufnahme keine sichere Aussage getroffen werden kann, liegt hier nahe, dass es sich um geschlossene Konvektionsrollen handelt, die möglicherweise auf den phasenentmischten Bereich beschränkt sind. Der radial auswärts gerichtete Teil der Strömung befindet sich dabei in einer xy -Ebene oberhalb des beobachteten Schnittes, die nicht gleichzeitig abgebildet werden kann, da mit einer Veränderung der Beobachtungsebene auch der Laserfokus in z -Richtung verschoben wird.

Im rechten unteren Bereich der Abbildung befindet sich eine Aufnahme einer weiteren Messung derselben Probe nach einer Heizzeit von mehr als zwei Minuten. Die dort im Vergleich zu den Messungen kürzerer Zeiten deutlich sichtbaren dunklen Domänen entsprechen lokal immobilisierten Aggregaten der polymerreichen Phase. Eine solche Messung in einem stabilen und stationären Nichtgleichgewichtszustand kann benutzt werden, um aus der räumlichen Ausdehnung der Entmischungszone auf die tatsächlich

absorbierte Leistung zu schließen. Aus Gleichung 2.61 folgt

$$P = (T(r_e) - T_0) 4\pi\kappa r_e. \quad (6.1)$$

Die Annahme, dass eine verdünnte Probe näherungsweise mit der Wärmeleitfähigkeit von Wasser ($\kappa = 0.6 \text{ W/(m K)}$) approximiert werden kann, ergibt für einen ermittelten Radius des Entmischungsgebiets von $r_e = 62.5 \mu\text{m}$ und der zugehörigen Temperatur aus dem Phasendiagramm ($T(r_e) \approx 32^\circ\text{C}$, $T_0 = 21^\circ\text{C}$) eine absorbierte Leistung von

$$P \approx 5.2 \text{ mW}. \quad (6.2)$$

Der daraus resultierende Bruchteil der absorbierten Eingangsleistung von 2.5 % ist bei dem verwendeten Kolloidradius von 125 nm realistisch.

Nach Beginn des Heizprozesses kann eine sehr zügige Homogenisierung in einem Zeitintervall von einigen Sekunden beobachtet werden. Die Reversibilität nach Beendigung der Heizsequenz ist bei derart hohen Leistungen nur eingeschränkt gegeben. Es bleibt eine in der Lösung entstandene Gasblase (siehe $t = 92.2 \text{ s}$) zurück, die sich erst nach mehreren Minuten löst. Rein rechnerisch ist bei der abgeschätzten absorbierten Leistung davon auszugehen, dass die Temperatur im Abstand von etwa $7 \mu\text{m}$ um das geheizte Kolloid oberhalb der Siedetemperatur von Wasser bei Normalbedingungen liegt. Plausibel ist, dass es sich um eine Blase aus Sauerstoff handelt, der vorher im Wasser gelöst war. Da die Proben nicht in einer Schutzgasatmosphäre hergestellt werden, lässt sich nicht verhindern, dass sich selbst in entsprechend aufbereitetem Wasser wieder Sauerstoff löst, während die versiegelte Probe unter Rühren homogen mischt.

Die in der Lösung zusätzlich vorhandenen Goldteilchen können verwendet werden, um durch *single particle tracking* Informationen über die Dynamik der Polymerlösung im Einphasengebiet zu extrahieren. Abbildung 6.3 zeigt den Abstand zum geheizten Kolloid für einige zufällig ausgewählte Teilchen in zeitlicher Auflösung. Dabei wird zwischen dem Verhalten während des Heizens (6.3a) und nach dem Heizen (6.3b) unterschieden. Auffällig ist die während der Systemrelaxation deutlich geringere Abstandsschwankung aufgrund diffusiver Bewegung. Zudem zeichnet sich ein Trend einer systematischen Driftbewegung ab, die allerdings eine sehr geringe Amplitude von ungefähr $1 \mu\text{m/s}$ zeigt. Zentrumsnahe Teilchen werden bei Kontakt mit der Phasengrenze der Probe immobilisiert. Diese Immobilisierung entsteht für größere Abstände zu späteren Zeiten und verdeutlicht somit auch das zeitliche Wachstum des Zweiphasengebietes. Eine systematische Drift, die z.B. für eine zusätzliche Konvektion im homogenen Bereich sprechen würde, tritt nicht auf oder ist aufgrund einer zu geringen Amplitude nicht aufzulösen.

Als Grund für die systematische radiale Abstoßung von kolloidalen Teilchen während der Relaxation ist eine Erhöhung des osmotischen Drucks im Zentrum durch die lokale Anreicherung von Polymermolekülen plausibel. Dieser Effekt tritt bei höher konzentrierten Lösungen noch viel deutlicher auf und wird später erneut aufgegriffen. Dafür spricht auch die während der Relaxation verringerte Diffusionsamplitude der Kolloide, die bei einer lokalen Erhöhung der Polymerkonzentration aus der lokal erhöhten Viskosität folgt.

Grundsätzlich bietet sich über Einzelteilchenverfolgung und die Auswertung des Scharmittels des Diffusionskoeffizienten die Möglichkeit, diese These durch quantitative

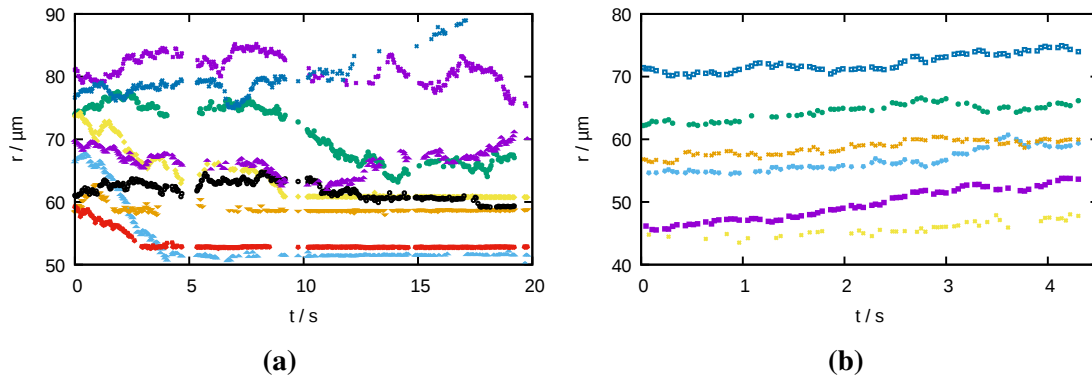


Abbildung 6.3: Teilchentrajektorien in niedrig konzentriertem PNIPAM/Wasser. Aufgetragen ist jeweils der Abstand vom geheizten Kolloid r . (a) Während des Heizens ist der diffusive Charakter durch die stark fluktuierenden Abstände klar erkennbar. Teilchen, die das Zweiphasengebiet berühren, werden immobilisiert und verbleiben bei konstantem Abstand. (b) Während der Relaxation nach dem Heizen zeigt sich im Bereich vormaliger Entmischung eine geringere Diffusionsamplitude. Zudem ist eine geringfügige Drift überlagert. Diese entsteht durch einen dem lokal erhöhten osmotischen Drucks geschuldeten Transport der Polymerketten nach außen hin, an deren Bewegung die vorher immobilen Kolloide koppeln. Auswertung der Messreihe aus Abbildung 6.2.

Größen zu untermauern. In der Praxis erwies sich dies jedoch als nicht praktikabel, da sich innerhalb einer Messung die berechneten Diffusionskonstanten verschiedener Teilchen aufgrund deren Größenverteilung zu stark unterschieden. Literaturdaten zeigen[144], dass sich die messbare Viskosität dieser Polymerlösung für geringe Konzentration nur geringfügig von reinem Wasser unterscheidet. Selbst Konzentrationsverschiebungen in der Größenordnung der Ausgangskonzentration erzeugen eine zu geringe Änderungen der Viskosität und somit des Diffusionskoeffizienten. Zusätzlich erschwert die Polydispersität des Polymers (> 2) die Interpretation. Die Methode der Einzelteilchenverfolgung ist daher nicht genau genug, Änderungen zwischen geheizter und ungeheizter Probe aufzulosen¹.

6.3 Phasenseparation und Konvektion im höher konzentrierten niedermolekularen Bereich

Eine Erhöhung der Polymerkonzentration führt an sich nicht zu einer grundsätzlichen Veränderung aller in verdünnter Lösung beobachteten Effekte. In vielerlei Hinsicht treten diese jedoch prominenter auf. Allgemein lässt sich aus keiner Messung ein klarer Grenzwert für die Massenkonzentration ermitteln, bei dem ein Übergang von einem niedrig konzentrierten zu einem höher konzentrierten Bereich festgelegt werden kann. Der Begriff einer höher konzentrierten Bereichs meint hier ausdrücklich nicht das überschreiten

¹Grundsatzlich ergeben sich mit dieser Methode und der Einstein-Smochulowski Beziehung aber durchaus sinnvolle Werte von $\eta \approx 1.5 \text{ mPa s}$.

der Überlappkonzentration. Festzustellen ist aber, dass ein wichtiger Unterschied in dem hier thematisierten Konzentrationsbereich ist, dass die Polymerlösung als Netzwerk überlappender Ketten betrachtet werden muss. Als Richtwert dient hier deshalb dennoch die Überlappkonzentration, die bei einer Massenkonzentration von etwa 10 % liegt [145]. Dieser Wert beruht auf einer empirischen Extrapolation des hydrodynamischen Radius. Die Ergebnisse entsprechen grundsätzlich denjenigen, die bereits in Referenz [114] publiziert wurden. Als Einzelbeispiele werden andere Beispielmessungen herangezogen, als in der genannten Publikation zu sehen sind, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verdeutlichen.

Abhängig von der gewählten Laserleistung, und insbesondere der Form der Heizsequenz, können verschiedenen Effekte besonders dominant beobachtet werden. Zur Veranschaulichung werden diese im Folgenden zunächst unabhängig voneinander betrachtet. Bei den wichtigsten Effekten handelt es sich um:

- Leistungsabhängiges Wachstum bei quasistationärer Erhöhung der Laserleistung
- Zeitabhängiges Wachstum bei Applikation einer großer Laserleistung im Gleichgewichtszustand
- Wachstumsschalen bei mehrfacher sprunghafter Erhöhung der Heizleistung

6.3.1 Leistungsabhängiges Wachstum

Ursprünglich motiviert wurde die Verwendung von lasergeheizten Kolloiden in einer phasenseparierenden Polymerlösung durch die Möglichkeit, aus der sichtbaren Ausdehnung des lokal entmischten Bereichs die absorbierte Leistung zu berechnen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt ergibt sich aus Gleichung 2.61 mit

$$r = \frac{\Phi P_{\text{Laser}}}{4\pi\kappa (T(r) - T_0)} \quad (6.3)$$

ein einfacher Zusammenhang für den Abstand r , bei dem $T(r)$ der zu erwartenden Phasenübergangstemperatur entspricht. Es wird nun angenommen, dass die absorbierte Leistung $P = \Phi P_{\text{Laser}}$ einem Bruchteil der eingestrahlt Leistung entspricht. Erhöht man diese Leistung in einer Probe quasistationär, kann man davon ausgehen, dass sich auch das phasenseparierte Gebiet lokal eine Folge von quasistationären Zuständen durchläuft. In doppelt logarithmischer Auftragung kann der Radius des phasenseparierten Gebiets gegen die Laserleistung aufgetragen werden. Damit ist es möglich, den absorbierten Bruchteil Φ aus dem Fitparameter ω des Achsenabschnittes einer Gerade mit Steigung Eins zu ermitteln. Es gilt

$$\log r = \log P_{\text{Laser}} + \omega \quad (6.4)$$

und

$$\Phi = 4\pi\kappa (T(r) - T_0) \cdot 10^\omega. \quad (6.5)$$

Während ω dabei gut bestimmt werden kann, stellt sich für quantitative Aussagen das Problem, dass sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Temperatur an der Grenze des

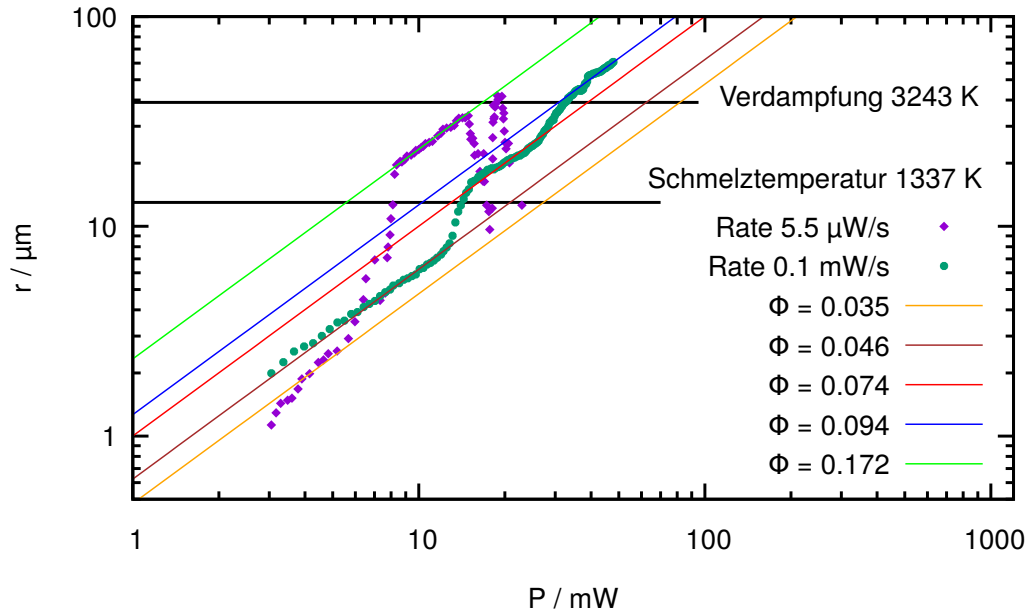


Abbildung 6.4: Leistungsabhängige Radien des Zweiphasengebietes für verschiedene Raten der Leistungserhöhung. Die Rate von 0.1 mW/s entspricht den in Referenz [114] veröffentlichten Daten. Bei der langsameren Rate handelt es sich um eine Untersuchung derselben Probe der Konzentration $c = 8.6\%$. Auf der y-Achse ist der gemessene Radius des Zweiphasenaggregats aufgetragen. Die eingezeichneten Fitkurven basieren auf den Gleichungen 6.4 und 6.5. Eine entsprechende Bildreihe ist in Abbildung 6.5 zu finden.

Zweiphasengebietes aufgrund der Nähe zur Glasoberfläche nicht zwingend mit bekannten Werten aus *bulk* Messungen übereinstimmen müssen. Gerade die Wärmeleitfähigkeit fließt direkt multiplikativ in die kalkulierte relative Absorption ein.

Unabhängig davon lässt sich die Methode für qualitative Aussagen bei geringen Heizleistungen sehr gut anwenden. In Abbildung 6.4 sind dazu Datensätze dargestellt, die gleichermaßen aber auch diejenigen problematischen Einflüsse sichtbar machen, die in diesen und auch allen weiteren Messungen auftreten können.

Ein Datensatz entspricht dabei dem, der in Abbildung 3 [114] veröffentlicht wurde (grüne Punkte). Für diesen wurde die Laserleistung von 3 mW um durchschnittlich 0.1 mW/s erhöht. Auffällig ist die zweimalige, stufenartige Vergrößerung des Durchmessers des Zweiphasengebietes, die einer effektiven Erhöhung der absorbierten Laserleistung gleichzusetzen ist. Diese Ereignisse sind denjenigen Laserleistungen zuzuordnen, bei denen die Temperatur an der Oberfläche der Goldkolloide in etwa der Schmelz- und Verdampfungstemperatur von Gold entspricht. Bei derart hohen Temperaturen bildet sich allerdings um das geheizte Kolloid in der Regel eine Lösungsmitteldampfblase [146] mit erhöhtem Laplace-Druck. Das geheizte Goldkolloid befindet sich dann in einem schwer erfassbaren Zustand, in dem eine tatsächliche Verdampfung von Goldatomen zu einer Verringerung des Absorptionsquerschnittes und somit zu einer Verringerung der Temperatur führt. Zudem ist im Falle eines direkten Kontakts des Nanopartikels zur Küvette denkbar, dass bei sehr

hohen Laserleistungen der Transformationspunkt des Quarzglas (1130 °C) überschritten wird, was zu einer lokalen Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit führen kann.

Derartige Instabilitäten werden im zweiten in Abbildung 6.4 dargestellten Datensatz (violette Rauten) erkennbar. Hier deutet alles darauf hin, dass das System zwischen zwei Zuständen diskreter Absorptionsverhältnisse wechselt. Der Prozess ist dabei weniger schnell, als die Darstellung impliziert, da es sich um eine Messung mit einer sehr langsamen Leistungserhöhung von durchschnittlich 5.5 $\mu\text{W/s}$ handelt. Dennoch herrscht während der Messung über einen Zeitraum von mehr als 20 Minuten eine stabile Absorption. Die erste Veränderung des Absorptionsverhaltens fällt auch hier mit der Schmelztemperatur des Goldes zusammen. Bei Erreichen der Verdampfungstemperatur zeigt sich hier allerdings ein anderes Bild. Das Zweiphasenaggregat schrumpft stufenweise bis es sich gänzlich auflöst. Hier ist davon auszugehen, dass die Verdampfung auch durch den erhöhten Umgebungsdruck nicht mehr verhindert wird.

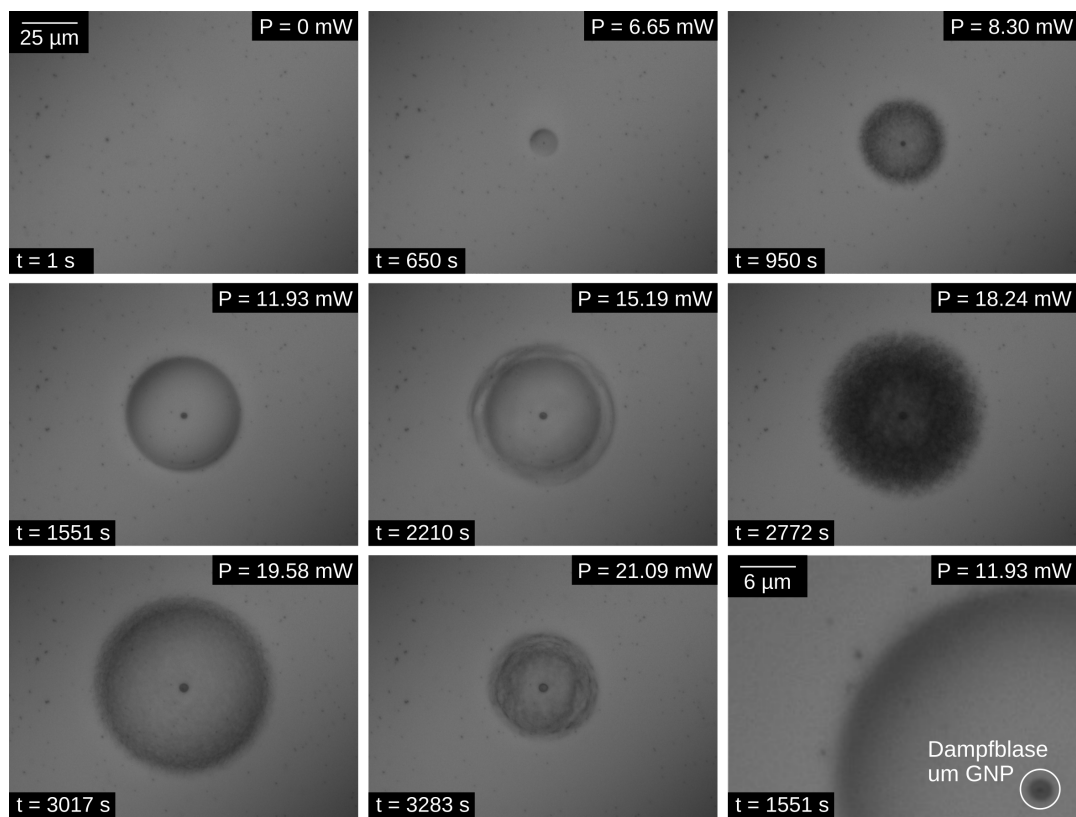


Abbildung 6.5: Bildreihe des leistungsabhängigen Wachstums. Diese Einzelbilder gehören zur langsamen Rate aus Abbildung 6.4. Zu sehen sind sowohl Ausschnitte von sehr homogenem Wachstum (z.B. $t = 1551$ s) als auch weniger homogenen Wachstums ($t = 2772$ s) und dem kurzzeitigen Verlust an absorbierte Leistung ($t = 2210$ s). Rechts unten ist zudem in einem vergrößerten Ausschnitt die sichtbare Lösungsmitteldampfblase markiert. $c = 8.6\%$, Probe 16. Messung mit differentieller Interferenzkontrast.

In Abbildung 6.5 sind einige Bilder aus der Zeitreihe der langsameren der beiden Messungen dargestellt. Sie geben vor allem einen Einblick darüber, wie sich ein quasistationäres

und ein rapides Wachstum im Nichtgleichgewicht allein optisch voneinander unterscheiden. Klar werden vor allem die mit bloßem Auge bereits gut zu unterscheidenden Strukturen. Das Zweiphasenaggregat ist bei sehr langsamem und kontrolliertem Wachstum ebenso transparent wie das umgebende Medium (650 s, 1551 s, 3017 s). Der plötzliche Zuwachs der Absorptionsfähigkeit des Heizkolloids führt zu einer inhomogenen Struktur mit einer Körnung ähnlich zu derjenigen, die bereits in niedrigeren Konzentrationen beobachtet werden kann (950 s, 2772 s). Eine auftretende Reduzierung der Absorptionsfähigkeit führt zu einer teilweisen Auflösung des Zweiphasengebietes (2210 s, 3283 s). In einer Vergrößerung ist zudem die um das geheizte Teilchen entstehende Dampfblase markiert.

Trotz einer grundsätzlichen Ähnlichkeit zu Experimenten mit Proben niedriger Konzentration im Sinne der Entstehung eines symmetrischen Zweiphasengebietes sind klare Unterschiede bemerkbar. Insbesondere tritt Konvektion innerhalb des Aggregats in keiner Messung auf. Die Möglichkeit, durch die Größe des Zweiphasengebiets die absorbierte Laserleistung zu bestimmen, ist gegeben, und liefert sinnvolle Ergebnisse in der zu erwartenden Größenordnung.

6.3.2 Zeitabhängiges Wachstum

Ein konzeptionell anderer Ansatz zur Untersuchung des Systemverhaltens während einer langsamen und stufenweisen Erhöhung der Laserleistung ist das instantane Einschalten einer relativ großen Heizleistung aus dem Gleichgewichtszustand heraus. Einzelbilder aus einer Beispielmessung sind in Abbildung 6.6 dargestellt². Die dabei eingesetzte Laserleistung von 31.65 mW führt zu einem zeitlichen Wachstum des Zweiphasengebiets, das auch nach mehreren Minuten noch nicht vollständig zum Erliegen kommt. Gleichzeitig beobachtet man im Bereich der Einphase eine der Diffusion von Nanopartikeln überlagerte Drift in Richtung der Heizquelle, die in der Abbildung durch farblich markierte Teilchen angedeutet wird. Als Grund hierfür kommt insbesondere Konvektion aufgrund des Temperaturgradienten in Frage.

Zusätzlich ist eine Analyse mittels *PIV* dargestellt, die zeigt, dass im Gegensatz zu niedrigen Polymerkonzentrationen keine Dynamik innerhalb des Aggregats sichtbar wird. Im homogenen Phasenzustand des Außenbereichs ist die Teilchendiffusion im Vergleich zur Konvektion jedoch so groß, dass diese mit der *PIV*-Methode nicht aufgelöst werden kann und die Auswertung nur ein scheinbar willkürlich verteiltes Feld von Geschwindigkeitsvektoren ergibt.

Um das zeitliche Wachstum des Zweiphasengebietes zu erklären bieten sich mehrere Möglichkeiten. Ein interessanter Ansatz thematisiert zeitliche Konzentrationsverschiebungen. Prinzipiell ist es denkbar, dass durch die beobachtete Konvektion mit der bewegten Flüssigkeit auch ein Stofftransport des darin gelösten Polymers zum Rand des Zweiphasengebiets einhergeht. Gleichzeitig ist aufgrund des positiven Soret-Koeffizienten des Polymers naheliegend, dass dieses sich innerhalb des Aggregats bevorzugt an dessen Rand sammelt. Eine erhöhte Polymerkonzentration senkt im *bulk* die Phasenübergangstemperatur.

²Es handelt sich um eine andere Messung, als in der dieses Thema behandelnden Veröffentlichung (Abbildung 2 in [114]), die jedoch die gleichen charakteristischen Phänomene aufweist.

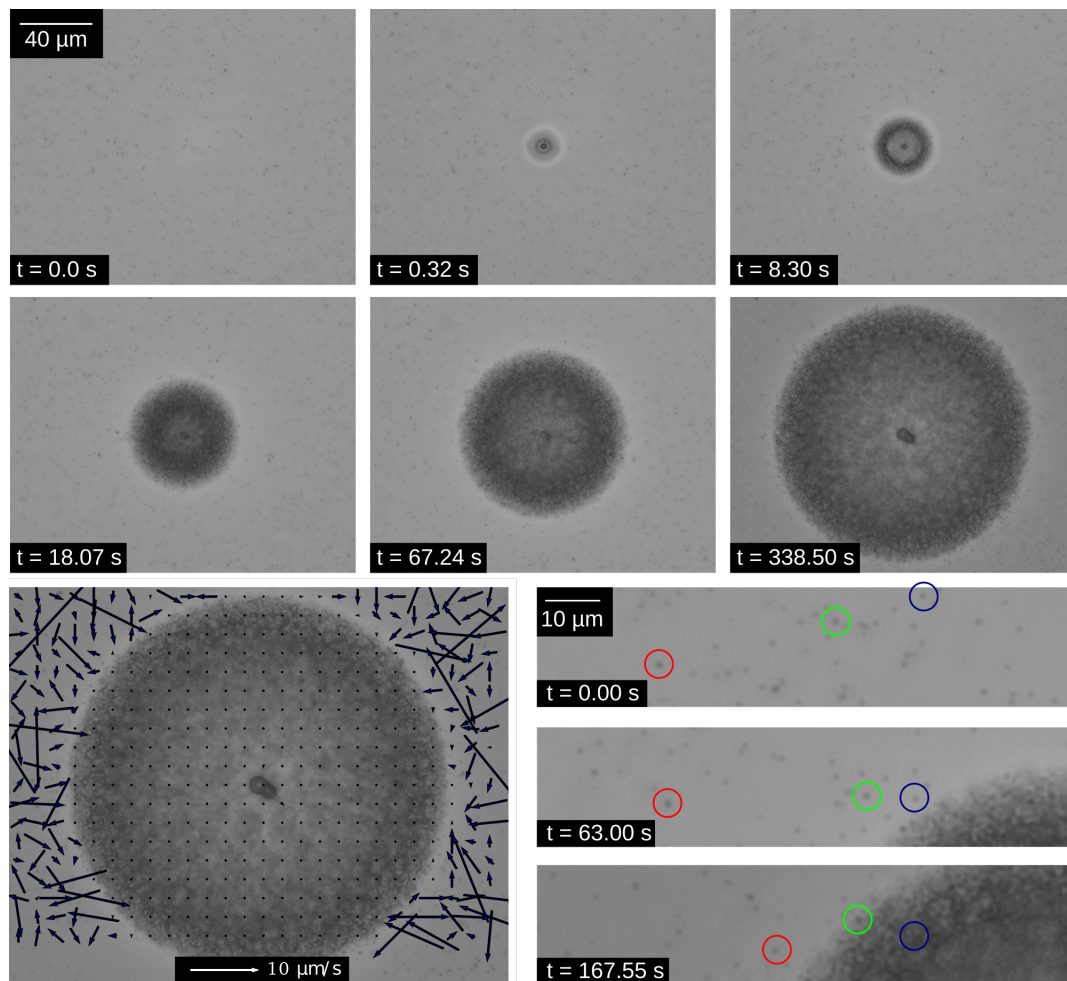


Abbildung 6.6: Zeitabhängiges Wachstum von PNIPAM in wässriger Lösung bei sprunghafter Erhöhung der Laserleistung. Auch nach einigen Minuten ist kein stationärer Zustand erreicht. Das Zweiphasenaggregat wirkt inhomogen. Links unten: Innerhalb des Aggregates ist im Vergleich zu Messungen mit geringer Polymerkonzentration keine Konvektion zu beobachten (ausgewertet mit PIV). Rechts unten: Einzelne Goldteilchen sind markiert, um die langsame Konvektion in Richtung des Zweiphasengebiets und die darauf folgende Immobilisierung in diesem anzudeuten. $c = 8.6\%$, Probe 16. Applizierte Laserleistung 36.55 mW. Teilchenradius $R = 125$ nm.

Allerdings kann dies allein nicht zu einem Wachstum des beobachteten Amplitude führen. In einer groben Abschätzung in einem radialen Temperaturfeld und einer absorbierten Leistung von 2 mW ergibt sich bei einer Wärmeleitfähigkeit von 0.5 W/(m K) ein Temperaturunterschied von 1 K zwischen einem Abstand von 50 µm und 60 µm. Bei der verwendeten Probe von $c = 8.56\%$ liegt die Übergangstemperatur aber bereits derart nahe an der zu erwartenden kritischen Temperatur (vgl. Abbildung 6.1b), dass eine derart große Veränderung nicht zu erwarten ist.

Der in Referenz [114] veröffentlichte Ansatz sieht den Grund für das zeitliche Wachstum in einer thermischen Aktivierung des makroskopischen Entmischungsprozesses. Literaturdaten für Einzelketten sehen deren Kollaps während des Phasenübergangs auf Zeitskalen weit unterhalb derjenigen, die im Experiment zu beobachten sind[147]. Inwieweit sich das auf die Zeitskalen bereits verschlaurter Ketten auswirkt, ist nicht bekannt. Als sehr grobe Abschätzung wurden zur Charakterisierung dieser Zeit einige modifizierte

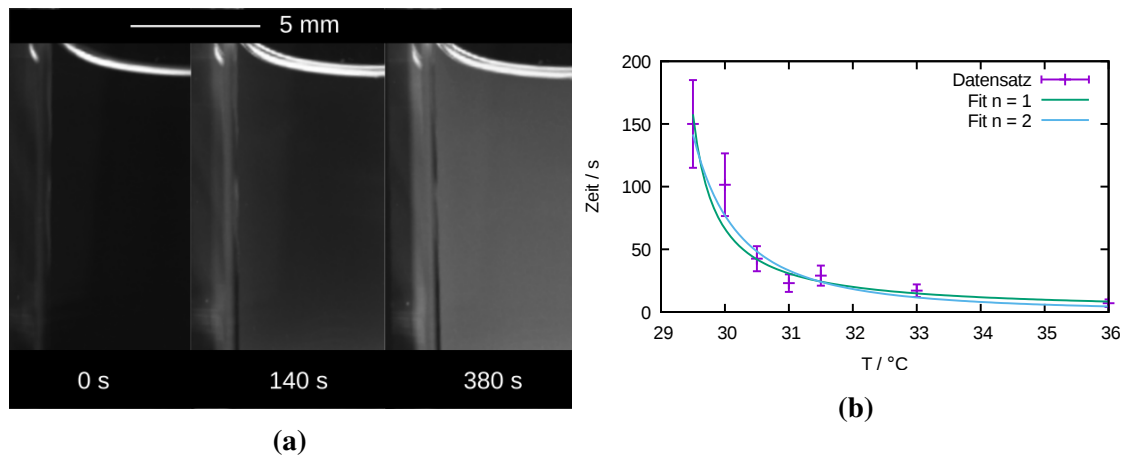


Abbildung 6.7: Zeitliche Verzögerung des Phasenübergangs von PNIPAM in wässriger Lösung. (a) Beispiel für die zunehmende Verringerung der Transmission durch die Phasenentmischung in einem Wasserbad konstanter Temperatur. (b) Mit zunehmender Badtemperatur nimmt die Zeit, die vergeht bis die Probe nicht mehr transparent ist, ab. Als Kriterium hierfür wurde angesetzt, dass der Grauwert 50 % des in der Messung maximal erreichten Grauwerts erreicht hat. $c = 8.6\%$, Probe 16.

Trübungsmessungen, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse mit abgeschätzten Fehlern sind in Abbildung 6.7 dargestellt³. es zeigt sich eine klare Tendenz zu einer schnelleren Einstellung des Phasenübergangs mit zunehmender Temperatur. Der Phasenübergang wird dabei in Form einer milchigen Probe sichtbar. Zudem zeigt die Abbildung zwei Fitkurven der empirischen Funktion

$$f(x) = \left(\frac{a}{T - T_b} \right)^n \quad (6.6)$$

³Die Daten sind identisch zu denjenigen, die in Abbildung 4 in Referenz [114] dargestellt sind und wurden um Fehlerabschätzungen erweitert.

für verschiedene Werte von n . Die Motivation hinter diesem Ansatz liegt in einer qualitativen Anwendbarkeit auf die Messungen im Mikroskop. Konzeptionell bezeichnet T_b eine Größe, die derjenigen Temperatur entspricht, bei der die Probe im Grenzfall unendlich langer Wartezeit einen makroskopisch sichtbaren Phasenübergang durchläuft. Aufgrund von Sedimentationseffekten ist diese Größe jedoch experimentell nicht zugänglich. Der Parameter a bestimmt, wie schnell diese Entmischung mit steigender Temperatur zunimmt. Für $n = 2$ ergeben sich von denen in Referenz [114] abweichende Werte von $a = (16.7 \pm 2.7) \text{ }^\circ\text{C s}^{0.5}$ und $T_b = (28.1 \pm 0.3) \text{ }^\circ\text{C}$. Als Grund hierfür sind die vorher im Algorithmus nicht beachteten Unsicherheiten zu nennen. Aufgrund der schlechten Datenlage ist insbesondere der Wert von a sehr stark fehlerbehaftet. Ein Fit mit $n = 1$ führt zu $a = (57.2 \pm 7.8) \text{ }^\circ\text{C s}$ und $T_b = (29.1 \pm 0.1) \text{ s}$.

Setzt man für die Temperatur T in Gleichung 6.6 ein radiales Temperaturfeld an, so lässt sich dies nach dem Radius auflösen und man erhält mit

$$r = \frac{P}{4\pi\kappa} \cdot \frac{t^n}{a + (T_b - T_0) t^n} \quad (6.7)$$

einen Ausdruck, um das Wachstum des Zweiphasengebietes bei Erhöhung der Laserleistung zu beschreiben. Charakterisiert wird eine solche Funktion durch

$$f(t \rightarrow \infty) = \frac{P}{4\pi\kappa (T_b - T_0)} \quad (6.8)$$

und

$$\frac{f(t = 1 \text{ s})}{f(t \rightarrow \infty)} = \frac{T_b - T_0}{a + T_b - T_0}. \quad (6.9)$$

Im Idealfall ist mit den aus der *bulk*-Messung ermittelten Parametern dann eine Anpassung mittels eines einzigen Parameters möglich. In der Praxis gelingt dies aber nur eingeschränkt und der Parameter a muss frei gewählt werden, um eine gute Übereinstimmung zwischen Fit und Datenpunkten zu erlangen. Abbildung 6.8 zeigt einige Messungen zusammen mit der bereits publizierten Messung aus Referenz [114] und Fitkurven für $n = 2$. Die dazugehörigen Fitwerte und die daraus berechnete prozentuale Absorption Φ (für

Tabelle 6.1: Fitparameter zu Abbildung 6.8

Messung	$a / \text{ }^\circ\text{C s}^{0.5}$	$\frac{P}{4\pi\kappa} / \mu\text{m K}$	$\Phi / 10^{-2}$
Pub.	16.7	302	3.6
2	4.8	204	14.9
3	9	240	8.7
5	14.4	293.0	9.5
6	58.5	523.8	8.9
7	1.4	196.2	6.3

$\kappa = 0.5 \text{ W/(m K)}$) sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Nummerierung der Messungen dient dabei der Zuordnung der Messdaten (s. Anhang C.2). Zudem entspricht Messung 6 der in in Abbildung 6.6 in Bildern dargestellten Reihe. Es handelt sich hierbei um

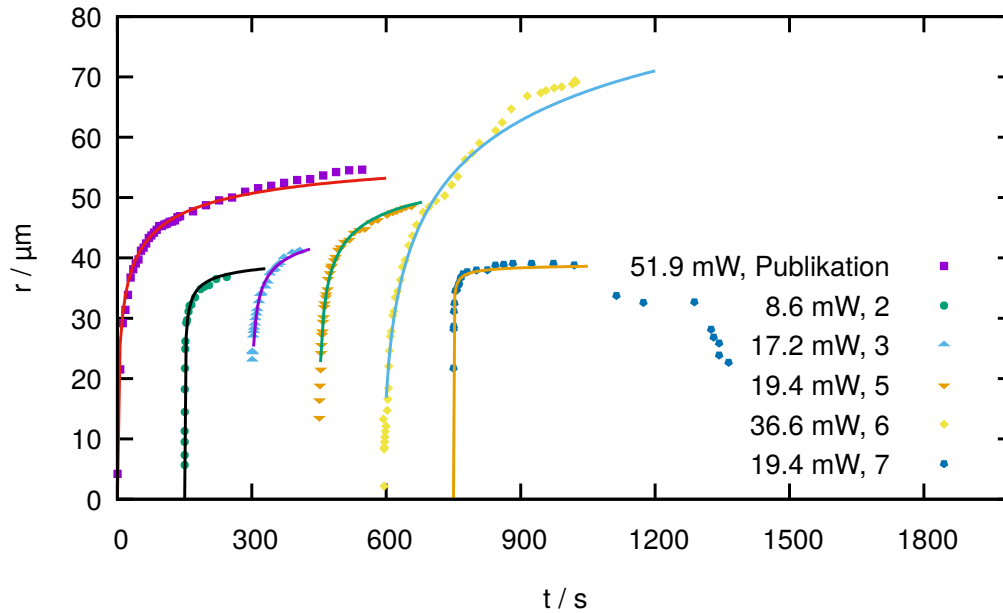


Abbildung 6.8: Zeitabhängiges Wachstum (ausgewertet). Es handelt sich dabei um die Messung aus Abbildung 6.6 und ähnliche Messreihen unterschiedlicher Leistung. Die Kurven der ausgewerteten Radien der Zweiphasengebiete sind mit Gleichung 6.7 und $n = 2$ gefittet. In vielen Messungen sind deutliche Instabilitäten durch eine zwischenzeitliche Erhöhung oder Reduzierung der absorbierten Laserleistung (z.B. 6 und 7) zu erkennen. Für alle Messungen gilt $c = 8.6\%$, Probe 16. Aus Darstellungsgründen sind die Messreihen um jeweils 150 s auf der x-Achse verschoben.

aufeinander folgende Messungen, bei denen keine Verschiebung innerhalb der Probe durchgeführt wurde. Gedächtniseffekte aufgrund einer zu kurzen Wartezeit zwischen den Messungen (ca. 10 Minuten) sind nicht auszuschließen und können ein Grund für die untereinander abweichenden Zeitentwicklungsparameter a sein. Sie wurden nicht kategorisch untersucht. Zudem werden in den gezeichneten Kurven Störeinflüsse, wie eine während der Messung erhöhte (6) oder verringerte (7) Absorptionsfähigkeit, deutlich.

Es zeigt sich wiederum, dass messtechnische Probleme in Form der zeitlichen Stabilität der Absorption zu einer eingeschränkten Brauchbarkeit vieler Messreihen führen. Dennoch dient der hier vorgestellte, empirische Ansatz zur Verwertung der Messdaten zumindest dazu, die absorbierte Leistung in ihrer Größenordnung zu charakterisieren.

Nicht unerwähnt soll hier bleiben, dass prinzipiell ein weiterer Mechanismus für das zeitliche Wachstum in Frage kommen kann. Unklar ist aufgrund des Fehlens von Literaturdaten, inwieweit die Wärmeleitfähigkeit der Polymerlösung durch den Phasenübergang verändert wird. Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit geht wegen $T(r) \propto (\kappa r)^{-1}$ direkt mit einer Verbreiterung des Temperaturfeldes einher.

6.3.3 Wachstumsschalen

Eine weitere Methode, die sich mehr auf die Untersuchung der Systemdynamik als die Bestimmung des Absorptionsvermögens der verwendeten Heizteilchen konzentriert, ist das stufenweise Erhöhen der Laserleistung im quasistationären Nichtgleichgewichtszustand. Eine Bildreihe einer solchen Erhöhung von 19.4 mW auf 36.5 mW ist in Abbildung 6.9

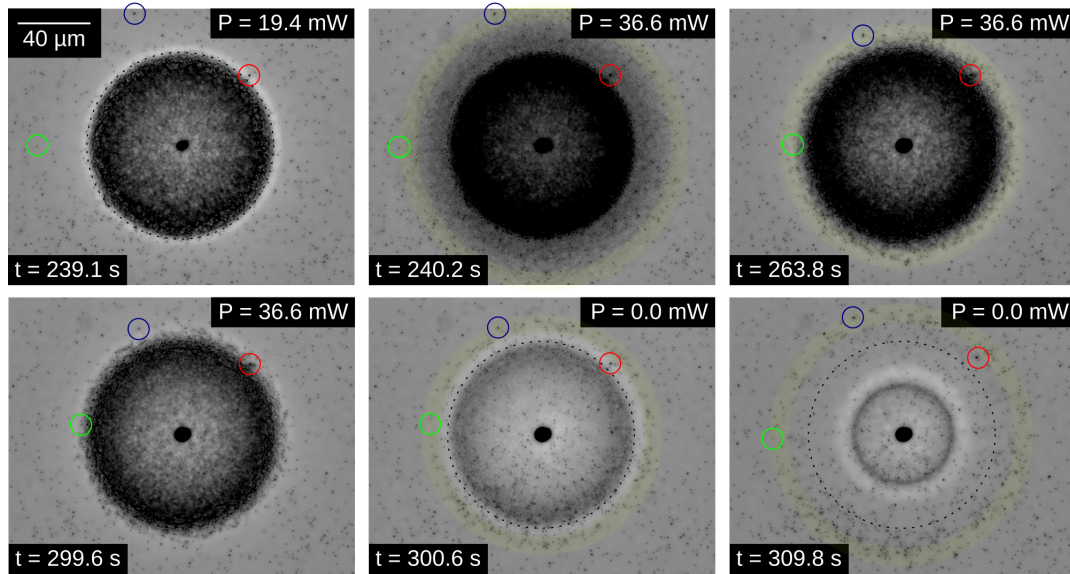


Abbildung 6.9: Wachstumsschale bei mehrfacher Erhöhung der Laserleistung. Es handelt sich um die Fortführung der Messung der Kurve 5 aus Abbildung 6.8. Am Ende der dort ausgewerteten Zeit von 239.1 s wurde die Leistung auf 36.6 mW erhöht. Das Zweiphasenaggregat wächst dabei nicht in gleichem Maße wie die Leistung. Im äußeren Gebiet findet eine heterogene Entmischung statt (240.2 s), auf die eine kollektive Kontraktion des Netzwerks der kollabierten Polymerketten folgt (263.8 s, sichtbar durch die an die Polymere koppelnden markierten Kolloide). Dort bildet sich eine Wachstumsschale, die nach Abschalten des Lasers (300.6 s) radial nach außen abgestoßen wird. Zur Sichtbarmachung in nicht bewegten Bildern wurde der Kontrast dieser Bilder stark erhöht.

zu sehen. Unmittelbar nach dieser Erhöhung erkennt man eine Heterogenisierung um das bereits gewachsene Zweiphasengebiet. Statt eines zunehmenden Wachstums, wie es bei einem Heizen aus dem Gleichgewichtszustand zu beobachten ist, erfolgt eine Art Komprimierung einer weiteren Wachstumsschale. Die im heterogenen Bereich befindliche, entmischende Polymerlösung bewegt sich auf die Phasengrenze des bisherigen Aggregats zu. Dieser Prozess wird dabei durch die kollektive Mitbewegung der Goldkolloide (farblich markierte Beispiele) verdeutlicht. Es resultiert ein neues Aggregat, dessen Ausmaße aber deutlich geringer sind, als die Erhöhung der Laserleistung es erwarten lässt ($t = 299.6$ s).

Nach Abschalten des Lasers zeigen die Goldkolloide eine gerichtete Radialbewegung nach außen. Der Grund hierfür ist deren Kopplung an eine lokal erhöhte Polymerkonzentration, die dann durch die aus dem Gradienten im osmotischen Druck resultierende Bewegung zügig ausgeglichen wird. Dieser Prozess, bei dem so genannte Wachstumss-

chalen entstehen, kann wie in Abbildung 5 in Referenz [114] gezeigt wird auch mehrmals hintereinander geschaltet werden. Es entstehen mehrere dieser Schalen, deren Größe mit der applizierten Laserleistung jeweils weniger stark wächst, als es aus quasistationären Experimenten zu erwarten wäre.

Eine vollständige Erklärung für dieses Phänomen wurde bisher nicht gefunden. Die Komprimierung an sich erinnert an einen Volumenphasenübergang in Mikrogelen, wie er auch für PNIPAM in Wasser berichtet wird[148]. Bei einem verschlauften Netzwerk ist mit Erreichen der Phasenübergangstemperatur zu erwarten, dass, trotz fehlender kovalenter Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen, durch die stark favorisierten intermolekularen Wechselwirkungen ein gelartiges Verhalten vorzufinden ist. Eine durch die Schichtung veränderte effektive Wärmeleitfähigkeit ist als Ursache eher auszuschließen, da die inverse Abhängigkeit des Aggregatradius von dieser Größe impliziert, dass sie durch die zusätzliche Heizleistung vergrößert werden würde. Zusätzlich widerspricht diese beobachtete Migration des Polymers in Richtung höherer Temperatur dessen positivem Soret-Koeffizienten in wässriger Lösung[75]. Literaturdaten sind jedoch nur für verdünnte Lösung und knapp oberhalb der Phasenübergangstemperatur vorhanden. Gelöst in Alkoholen sind im Bereich von 20 °C bis 40 °C dagegen sowohl positive als auch negative Soret-Koeffizienten zu beobachten[149]. In Ethanol findet bei etwa 34 °C ein Vorzeichenwechsel[76] statt.

Offen bleibt, inwieweit der beobachtete Netzwerkkollaps in Richtung des Temperaturgradienten als Effekt interpretiert werden kann, der rein thermodiffusiver Natur ist. Zentral ist dabei die Frage, ob der Temperaturgradient selbst oder die räumlich variierende absolute Temperatur diejenige Größe ist, die die Komprimierung des Netzwerkes vorantreibt. Letzteres äußert sich zwar in der experimentellen Beobachtung identisch zu einem negativen Soret-Koeffizienten des Polymers in Lösung, kann aber aufgrund der abweichenden Ursache bei ähnlicher Wirkung als Soret-artigen Effekt bezeichnet werden. Festzuhalten bleibt die durch Beobachtungen bestätigte Migrationsrichtung der Polymermoleküle in Richtung höherer Temperatur.

Ein daraus abgeleiteter Erklärungsansatz für die Beobachtungen im Experiment ist in Abbildung 6.10 skizziert. Die Polymerketten wandern während der makroskopischen Phasenentmischung in Richtung höherer Temperatur und hinterlassen damit einen Bereich verringerter Polymerkonzentration. In diesem ist lokal die Phasenübergangstemperatur erhöht und zudem gilt im nicht entmischten Bereich ein positiver Soret-Koeffizient. Dieser wiederum verhindert, dass Polymerketten in das konzentrationsreduzierte Gebiet diffundieren und es bildet sich eine Verarmungszone in Form einer Soret-Barriere, die ein zusätzliches Wachstum verhindert.

Außerhalb des zweiphasigen Bereichs herrscht bei typischen Größen ($P = 3 \text{ mW}$, $\kappa = 0.5 \text{ W/(m K)}$, $r = 50 \mu\text{m}$) ein Temperaturgradient, der mit ungefähr $0.2 \text{ K}/\mu\text{m}$ noch zwei Größenordnungen höher ist als derjenige, der in Experimenten wie der OBD genutzt wird. Dementsprechend ist eine starke Konzentrationsverarmung des Polymers zu erwarten. Wird die Laserleistung dann deutlich erhöht, wird im Bereich des stark ortsabhängigen Konzentrationsprofils an der bisherigen Phasengrenze die Phasenübergangstemperatur überschritten. Das führt, wie die Literaturdaten in verdünnter Lösung aus Referenz [75] suggerieren, zu einer Verringerung des Soret-Koeffizienten

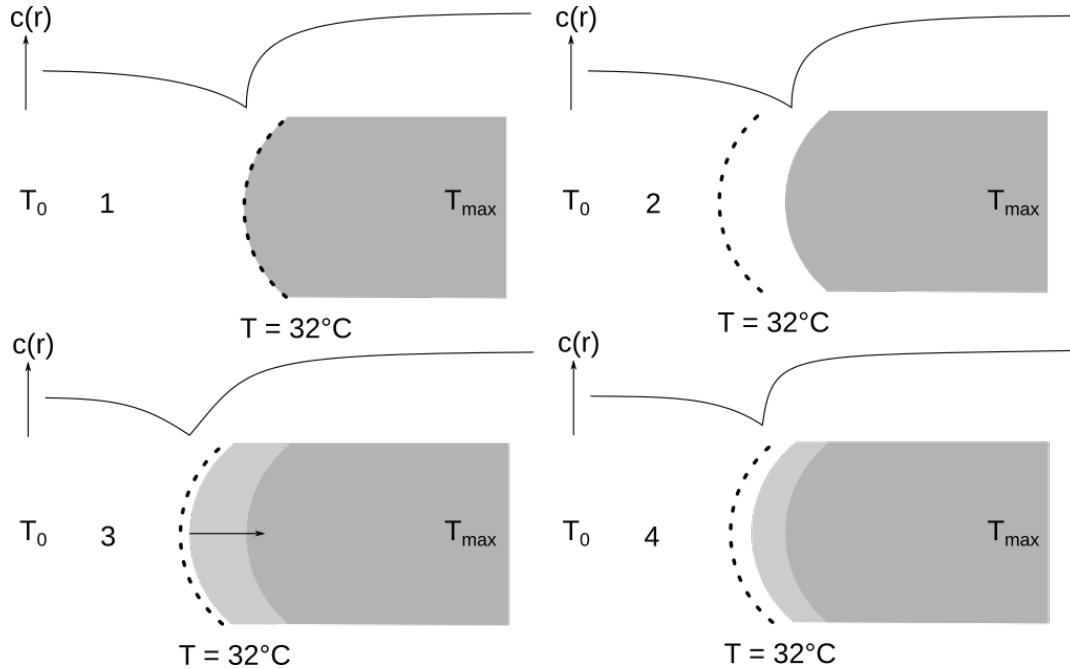


Abbildung 6.10: Modell zur Verarmung am Aggregatrand in Form einer Soret-Barriere. (1) Außerhalb des grauen Aggregates herrscht in etwa die Gleichgewichtskonzentration c_0 . Zum Rand des Aggregats hin herrscht ein Konzentrationsgradient aufgrund des Soret-Effektes. (2) Eine Erhöhung der Laserleistung verschiebt die Isotherme der Phasenübergangstemperatur von etwa 32°C weiter nach außen. (3) Nach Erhöhung der Leistung kommt es aufgrund eines Mechanismus nicht vollständig geklärter Herkunft zu einer Bewegung des Netzwerkes kollabierender Ketten in Richtung höherer Temperatur. Dies entspricht effektiv einem negativen Soret-Koeffizienten, ist aber eher nicht direkt auf Thermodiffusion zurückzuführen. (4) Die kollektive Netzwerkverschiebung hinterlässt einen Bereich reduzierter Polymerkonzentration. Von außen kann sich durch den positiven Soret-Koeffizienten der homogenen Lösung kein Polymersegment dauerhaft dorthin bewegen. Im Bereich niedrigerer Konzentration verschiebt sich die Phasenübergangstemperatur zu höheren Temperaturen. Es bildet sich also eine Art Soret-Barriere, die ein weiteres Wachstum des Zweiphasengebietes verhindert.

aufgrund des durch den *coil-to-globule*-Übergang steigenden Diffusionskoeffizienten von Einzelketten. Daraus resultiert eine Verringerung der thermodiffusiven Abstoßung und somit eine diffusiv getriebene Verkleinerung des Konzentrationsgefälles durch die Bewegung des Polymers nach innen hin. Gleichzeitig entsteht an der weiter nach außen verschobenen Isothermen der Phasenübergangstemperatur eine thermodiffusive Migration des Polymers in Richtung der Gleichgewichtstemperatur T_0 . Die Soret-Barriere wird also weiter nach außen verschoben. Grundsätzliche Voraussetzung für ein solches Verhalten ist ein inhomogener Ausgangszustand und ein sprunghafter Anstieg der Heizleistung. Es ist daher erforderlich, dass sich ein Konzentrationsgradient am Rande der Phasengrenze durch hinreichend langes gleichmäßiges Heizen ausbilden kann. Zudem legt der Vergleich mit den Experimenten mit sehr langsamer Leistungserhöhung nahe, dass ein solches Verhalten nur auftritt, wenn die Erhöhung der Laserleistung nicht in kleinen Schritten statt findet, und die Isotherme des Phasenübergangs dadurch über einen Bereich großer relativer Konzentrationsveränderung hin verschoben wird.

In eine ähnliche Richtung bewegen sich Beobachtungen, wenn zyklisch zwischen zwei Heizleistungen hin- und hergeschaltet wird. Ein Beispiel dafür an einer Probe mit $c = 8.6\%$ ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Anfänglich wird eine hohe Leistung von 76 mW appliziert

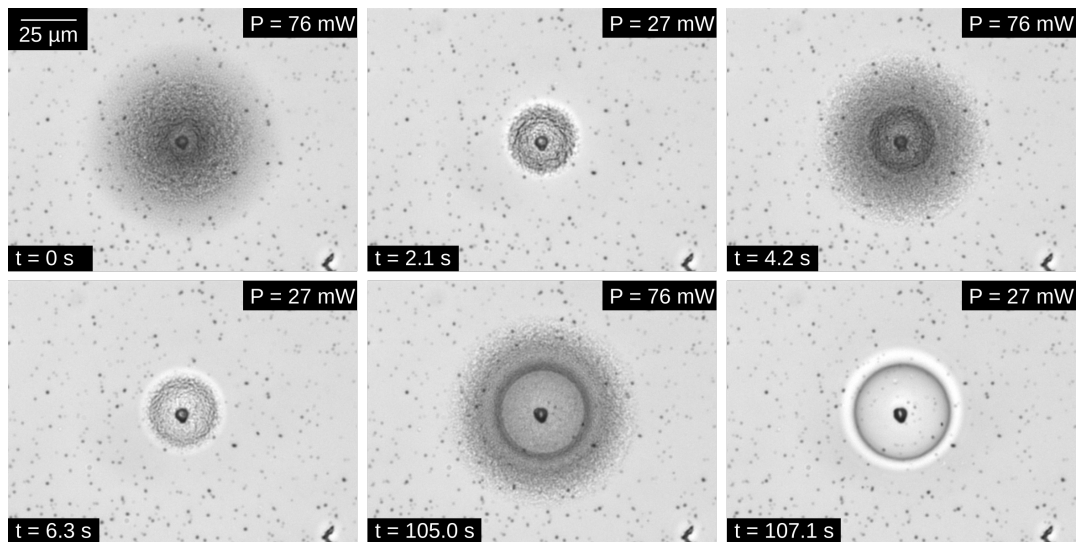


Abbildung 6.11: Zyklisches Umschalten der Laserleistung. Im konstanten Intervall von 2.1 s wird die Laserleistung jeweils zwischen 76 mW und 27 mW geschaltet. Im inneren Aggregat kann man eine zunehmende Homogenisierung beobachten, da dort kontinuierlich die Phasenübergangstemperatur überschritten ist. Für die zusätzliche äußere Schale ergibt sich jeweils ein zunehmend inhomogenes Bild. In derartigen Messungen ist ebenfalls eine radiale Mitbewegung von Kolloiden wie in Abbildung 6.9 festzustellen. $c = 8.6\%$, Probe 16.

und dann nach nach 2.1 s auf 27 mW reduziert. Mit zunehmender Zahl an Schaltzyklen wird das innere Aggregat zunehmend homogen, da hier permanent die Phasenübergangstemperatur überschritten ist. Weiter außerhalb stellt sich keine derartige Homogenisierung

ein, und die starke Streuung in den inhomogenen Entmischungsbereichen deutet auf einen ungeordneten Zustand der phasenseparierenden Polymerlösung hin. Besonders auffällig ist ein sehr ausgeprägter Halo um das innere Aggregat, der mit zunehmender Zykluszahl wächst, aber nicht eindeutig interpretiert werden kann. Äußerlich ähnelt dies einer Becke Linie[122], die aus dem Beugungsbild an einem Brechungsindexgradienten resultiert. Die zunehmend stärkere Ausprägung spricht für eine hohe Polymerkonzentration am Rand des homogenen Aggregats und einen scharfkantigen Brechungsindexübergang.

Zwischenfazit Der Entmischungsprozess einer PNIPAM/Wasser-Lösung in einem Temperaturgradienten teilt sich in mehrere Prozesse. Auf die (nicht sichtbare) Dehydratation und den Kollaps der Ketten auf atomarer Längenskala folgt eine großflächige inhomogene Entmischung und ein radial symmetrisches Zweiphasengebiet bildet sich aus. Für relativ niedrige Heizleistungen (oder Heizleistungserhöhungen) folgt auf diese schnelle Entmischung eine langsame Homogenisierung des Zweiphasenaggregats. Zurückzuführen ist dies mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine räumliche Neuausrichtung der kollabierten Ketten durch kurzreichweitige intermolekulare Wechselwirkung. Nach hinreichender Zeit bildet sich ein homogen wirkendes Areal, in dem eine hohe Polymerkonzentration in einem räumlich ungeordneten Zustand vorliegt. Vorher bewegliche Markerteilchen sind in diesem Gebiet immobilisiert.

Zusätzlich zu dieser Homogenisierung wird jedoch in vielen Messreihen ein fortschreitendes Wachstum des Zweiphasengebietes beobachtet. Primär ist dafür eine zeitliche Verzögerung des sichtbaren Phasenübergangs verantwortlich. Sie sorgt dafür, dass die Dehydratation und Entmischung für höhere Temperaturen schneller abläuft. Nicht auszuschließen ist ein zusätzlicher Einfluss einer während des Entmischungsprozesses veränderlichen Wärmeleitfähigkeit und die daraus resultierende Veränderung des Temperaturfeldes.

Eine schrittweise Erhöhung der Laserleistung führt aufgrund eines komplexen Mechanismus zur Bildung von Wachstumsschalen und darin eingebetteten Nanopartikeln.

6.3.4 Analyse der lokalen Dynamik mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen

Weitere Erkenntnisse können aus der Beobachtung der Kurzzeitdynamik von Markerteilchen im sich entmischenden Gebiet gezogen werden. Dazu sind aufgrund der schnellen Phasenseparation Hochgeschwindigkeitsaufnahmen nötig. Solche konnten jedoch erst gegen Ende der in dieser Arbeit durchgeführt werden, da eine entsprechende Kamera vorher nicht zur Verfügung stand. Die Untersuchungen beschränken sich deshalb auf eine ausgewählte Konzentration. In Abbildung 6.12 sind zentrale Erkenntnisse aus Messungen mit einer Rate von 500 fps (Aufnahmen pro Sekunde) dargestellt. Es stellt sich dabei heraus, dass Markerteilchen zunächst einer Abstoßung vom Heizteilchen unterliegen, wie sie bei der Netzwerkverschiebung aus Kapitel 5 typisch ist. Nach einigen Millisekunden folgt eine Umkehr der Bewegung in Richtung der Heizquelle. Der Zeitpunkt des Umkehrpunktes ist mit zunehmendem Abstand verzögert und lässt sich, wie in Abbildung 6.12b, im untersuchbaren Bereich empirisch durch ein Polynom beschreiben.

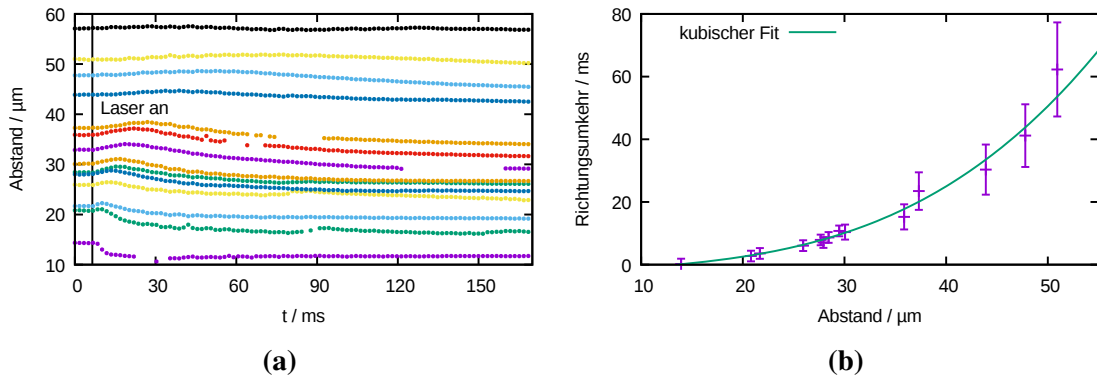


Abbildung 6.12: Auswertung der Verschiebung von Goldkolloiden im Zweiphasengebiet kurz nach Beginn des Heizprozesses. (a) Zeitabhängige Abstände für Kolloide verschiedener Abstände zum Heizkolloid. (b) Abstandsabhängigkeit des Bewegungsumkehrpunktes der Kolloidverschiebung mit empirischem Fit (kubisches Polynom). Es handelt sich um ein Konkurrieren der thermophoretischen Netzwerkverschiebung von Einzelketten und einem kollektiven Netzwerkprozess, der zu einer Kompression des Gesamtnetzwerkes führt. $c = 9.0\%$, Probe 704.

Das wiederum entspricht im Fall eines kubischen Polynoms näherungsweise einem linearen Anstieg mit dem Volumen, das am beobachteten Abstand vom Zweiphasengebiet eingenommen wird. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Bild, das aus den Messungen aus Abbildung 6.9 folgt. Innerhalb des entmischten Bereiches bewegen sich kollabierte Ketten, an die die Markerteilchen koppeln, in Richtung der Heizquelle.

Unabhängig davon ist hier eine Bestätigung dafür zu sehen, dass eine Netzwerkverschiebung, wenngleich auch nur sehr kurzzeitig, in speziellen Fällen auch für sehr kurzen Ketten bei hinreichender Konzentration beobachtet werden kann. Derselbe Effekt tritt sehr viel prominenter und auf längeren Zeitskalen in verschlauften, hochmolekularen Lösungen desselben Polymers auf und wird in Abschnitt 6.5 ausführlich behandelt.

6.3.5 Relaxation

Die Relaxation der lokal begrenzten Entmischung führt zumeist zu einer vollständigen Rückkehr in den Ausgangszustand. Im generellen Fall reversibler Messungen kann aus der Verfolgung der Ortskoordinaten der in das Zweiphasengebiet eingebetteten Markerteilchen das Relaxationsverhalten teilweise rekonstruiert werden. Beispielhaft ist dazu in Abbildung 6.13 eine Auswahl an Abstandstrajektorien aus diesem räumlichen Bereich dargestellt. Zusätzlich ist der gemessene, zeitabhängige Radius während des beobachtbaren Schrumpfens des Aggregats aufgetragen (vgl. Abbildung 6.6, Bild 5 und 6). Sämtliche Teilchen verbleiben zunächst immobilisiert bis die Größe des Aggregats ihrem Abstand entspricht, und werden dann radial nach außen abgestoßen. Wie auch in Abbildung 7 der Referenz [114] dargelegt, bleibt die Summe von Aggregatradius und dem Abstand der äußersten eingebetteten Teilchen für kurze Zeiten konstant. Auch für weiter

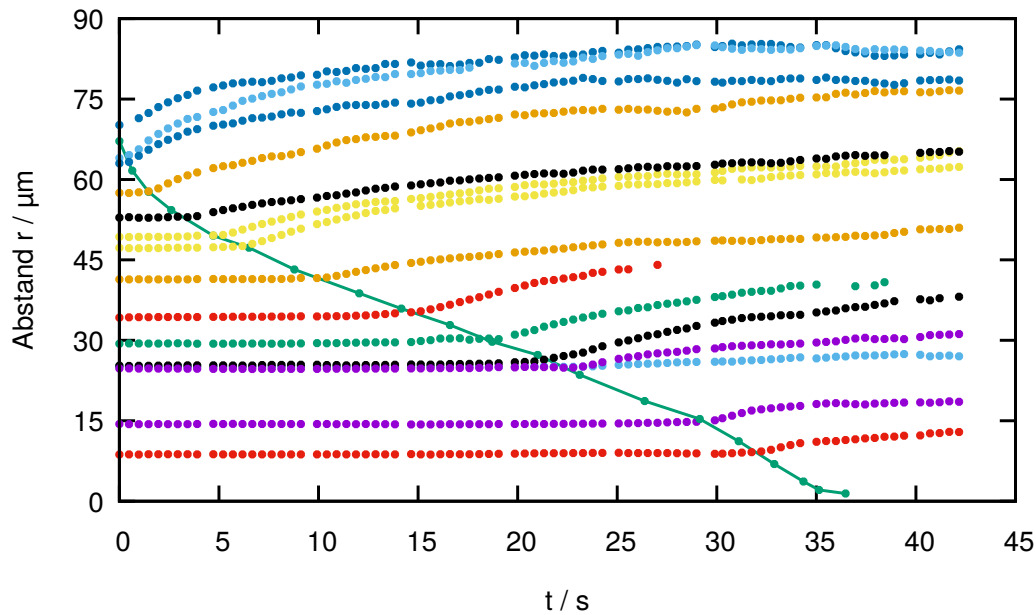


Abbildung 6.13: Relaxation eines lokalen Polymeraggregats und darin eingebetteter Markerteilchen. Abgebildet sind Abstandstrajektorien vieler Teilchen unterschiedlicher Abstände zur Heizquelle, aber stets innerhalb des Zweiphasengebiets. Zusätzlich ist die ausgewertete Größe des Aggregats während dessen Auflösung nach Beendigung der Heizsequenz aufgetragen. Man erkennt, dass eine Teilchenbewegung erst dann zu erkennen ist, wenn der Aggregatradius dem Teilchenabstand entspricht. Ein solches Aggregat löst sich dementsprechend ausgehend von seiner Grenzfläche zur homogenen Phase. Es handelt sich um die Relaxation der Messung aus Abbildung 6.6. Anmerkung: Die hier in regelmäßigen Abständen fehlenden Messpunkte sind auf einen bei der verwendeten Kamera hier aufgetretenen Sampling-Fehler zurückzuführen.

innen liegende Teilchen gilt diese Aussage näherungsweise.

Anders formuliert bedeutet dies, dass die Geschwindigkeit, mit der die eingebetteten Teilchen nach außen getragen werden, anfangs derjenigen entspricht, mit dem sich die Phasengrenze nach innen verschiebt. Relative Abstände verschiedener Teilchen vor und nach der Relaxation können nicht aufschlussreich charakterisiert werden, da durch die Expansion der vorher kollabierten Ketten die Amplitude der Teilchendiffusion der dort vorher eingebetteten Partikel stetig wächst.

Die Messergebnisse weisen stark darauf hin, dass der Phasenübergang für einzelne Ketten zwar lokal schnell relaxiert, aufgrund der vergrößerten Polymerkonzentration im Aggregat aber eine tatsächliche Homogenisierung von der äußersten Schale nach innen hin auftritt (vergleichbar mit dem Schmelzen einer gefrorenen Kugel in Wasser). Dort ist der Konzentrationsgradient am größten, und die räumliche Variation des osmotischen Druckes führt zu einer starken radialen Abstoßung der Polymerketten mitsamt der noch eingebetteten Kolloide.

Ausnahmen zur vollständigen Relaxation zeigen sich dann, wenn die absorbierte

Laserleistung sehr groß wird, und einen Grenzwert von etwa 20 mW überschreitet. Lichtmikroskopische Beobachtungen lassen in solchen Fällen aber nur eingeschränkte Rückschlüsse auf die Ursachen der Irreversibilität zu. Häufig handelt es sich dabei jedoch um Gasblasen, die wahrscheinlich auf vorher gelösten Sauerstoff zurückzuführen sind. Diese bilden sich zwar reversibel zurück, verbleiben aber dann, wenn ihre Größe die Dimension der Küvettenhöhe erreicht, über mehrere Minuten sichtbar in der Probe. Es entstehen bei hohen Leistungen zudem kurzzeitig so hohe Temperaturen, dass ein Verdampfen der Goldnanopartikel möglich ist.

6.4 Effekte bei sehr großer Konzentration

Polymerlösungen von sehr großer Konzentration ($c > 20\%$) wurden nur in geringem Umfang untersucht. Bei diesen Proben gestaltet sich die Präparation mit den beschriebenen Methoden aufgrund der großen Scherviskosität zunehmend schwierig. Exemplarische Messungen weisen jedoch darauf hin, dass sich grundsätzlich keine Abweichungen in den zu beobachtenden Mustern ergeben. Die Bilderserien in Abbildung 6.14 zeigen dabei Ausschnitte aus einer Messsequenz, die erstaunlicherweise alle weiter oben beschriebenen Phänomene (jedoch zu unterschiedlichen Zeiten) zeigen. Die Messung beginnt mit einem kontinuierlich wachsenden Zweiphasengebiet nach erstmaliger Applikation der Laserleistung. Ein späteres starkes Erhöhen der Leistung führt zur Entstehung einer Wachstumsschale. Am Ende der Sequenz ist ein ausbleibendes, weiteres Wachstum des Zweiphasengebiets während dessen langsamer, räumlicher Homogenisierung sichtbar.

Abgesehen davon fällt bei einer derart hohen Konzentration auf, dass der lokal zweiphasige Bereich strukturell dem Eindruck aus Messungen mit sehr niedriger Konzentration ähnelt. Dunkle Domänen auf Mikrometerskala sind als lokale Polymeraggregate zu identifizieren. Diese zeigen sich am Rand des Zweiphasengebiets äußerst prominent, und man erkennt eine diffusive Bewegung dieser polymerreichen Körner im Bereich der Phasengrenze. Bezüglich der phänomenologischen Beschreibung der Wachstumsschalen wird diese Tatsache nützlich, da deutlich auszumachen ist, dass sich nach ursprünglich isotroper Entmischung eine Kompression und Verdichtung der polymerreichen Phase am Rand des Zweiphasengebiets einstellt.

6.5 Thermophoretische Verschiebung und Netzwerkkontraktion in hochmolekularen Lösungen

Die Experimente mit Polystyrol in Toluol haben gezeigt, dass Netzwerkeffekte bei Betrachtung langkettiger Moleküle aufgrund der zunehmenden Verschlaufung besonders deutlich werden. Bei ausreichend großer Konzentration wird dabei, wie bereits vorgestellt, eine thermisch induzierte Netzwerkverschiebung sichtbar. Die im folgenden Abschnitt dargestellten Ergebnisse entsprechen denen aus Referenz [115]. Sämtliche Bildbeschriftungen wurden ins Deutsche übersetzt, die Abbildungen selbst sind jedoch in ihrem Inhalt

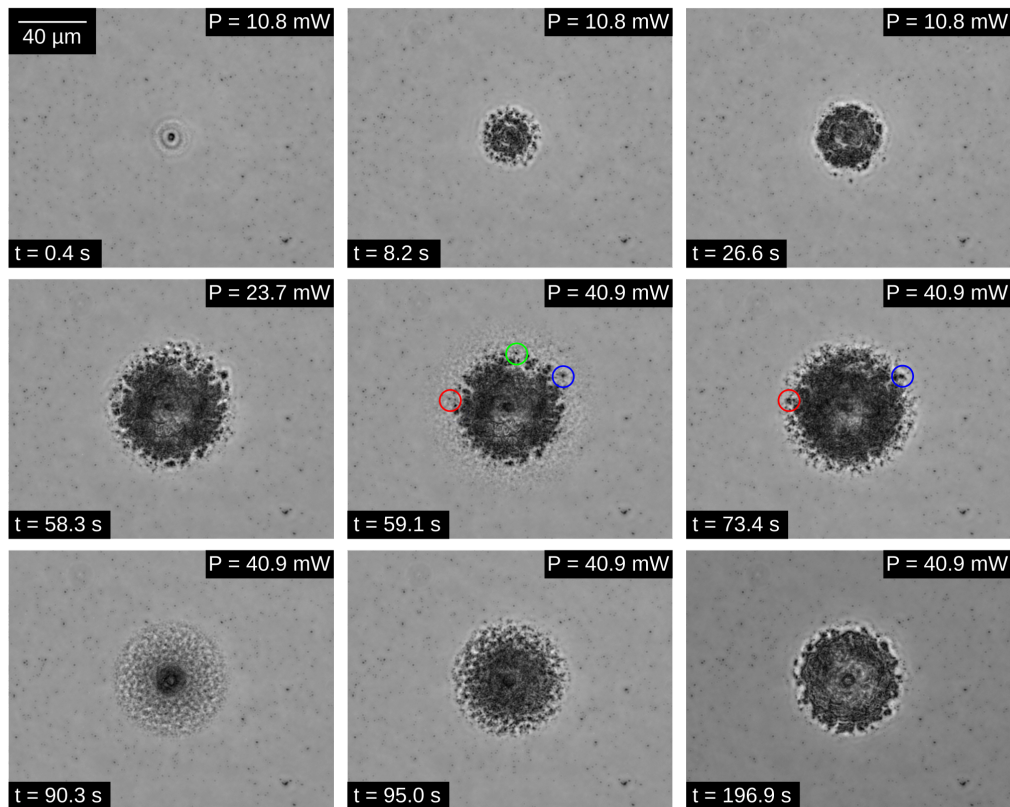


Abbildung 6.14: Wässrige Lösung von PNIPAM in hoher Konzentration. Es handelt sich um eine einzige Messsequenz. Die drei Zeilen von je drei Einzelbildern sind phänomenologisch getrennt voneinander zu betrachten. **Oben:** Zeitabhängiges Wachstum nach erstmaligem Einschalten. **Mitte:** Bilden einer Wachstumsschale nach Erhöhung der Leistung. Farblich markiert sind dabei die sichtbare Verdichtung (blau, rot) an der Phasengrenze sowie diffusiv bewegende Polymeraggregate in entmischter Phase (grün, im Standbild kaum explizit nachvollziehbar). **Unten:** Homogenisierung des Zweiphasengebiets ohne weiteres Wachstum. Nicht abgebildet sind die zwischenzeitliche Erhöhung der Leistung auf 23.7 mW bei 26.8 s, sowie das Relaxieren ohne Heizen zwischen 41.0 s und 90.0 s. $c = 21.7\%$, Probe 6.

identisch⁴. Im Gegensatz zu allen vorangegangenen Abschnitten sind die Polymerketten ungefähr 200 Mal länger ($M_W = 2400 \text{ kg/mol}$).

Bezüglich der Dynamik der Entmischung und der Ausprägung eines räumlich begrenzten Zweiphasengebiets verhalten sich langkettige Proben, soweit beurteilbar, vergleichbar zu den kurzkettigen Lösungen. Die Zahl der durchgeführten Messreihen beschränkte sich hierbei allerdings auf sehr wenige Konzentrationen⁵ und Messreihen.

Der Fokus der Beobachtung liegt daher bei diesen Messungen auf der Beobachtung der Verschiebung von Markerteilchen. Dabei stellt man fest, dass in einer Probe grundsätzlich eine räumliche Unterteilung in drei Sektoren vorgenommen werden muss. Diese Abschnitte sind azimuthal symmetrisch und hängen nur vom Abstand zum geheizten Kolloid ab. In der Darstellung einer Messung in Abbildung 6.15 sind diese Bereiche, sowie darin befindliche Beispielteilchen farblich gekennzeichnet. Weiterhin sind in Abbildung 6.16 die Abstandstrajektorien der markierten Teilchen zeitlich aufgelöst aufgetragen.

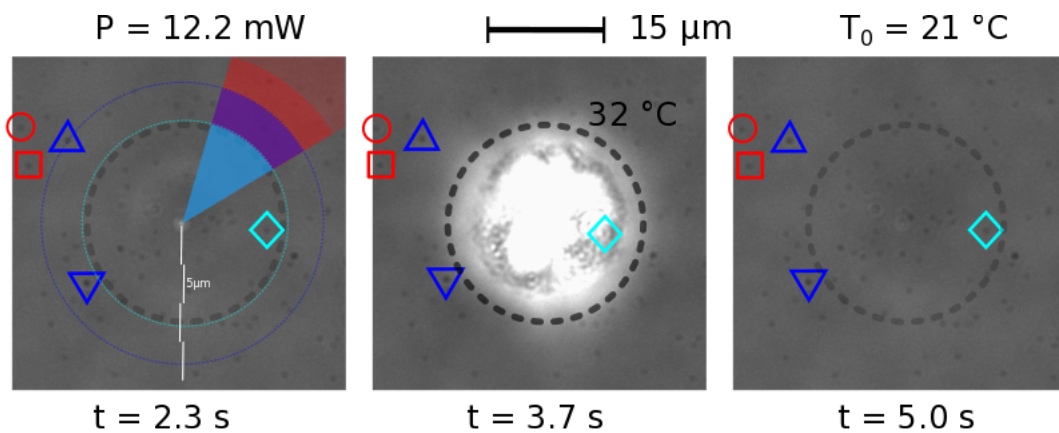


Abbildung 6.15: Messreihe mit langkettigem PNIPAM. Die farblichen Markierungen entsprechen den drei Sektoren unterschiedlichen charakteristischen Verhaltens. **Rot:** Bereich von Netzwerkexpansion. **Hellblau:** Bereich von Netzwerk- und Kettenkontraktion. **Dunkelblau:** Übergangsbereich. Zudem sind Einzelteilchen in Formen markiert, die der Darstellung ihrer Abstandstrajektorie in Abbildung 6.16 entsprechen. Die unterbrochene schwarze Linie stellt die Isotherme bei 32°C dar. $c = 7.3 \%$, Kolloidradius $R = 50 \text{ nm}$. Entspricht Abbildung 1 aus Referenz [115].

Netzwerkexpansion Bei größeren Abständen, im Bereich der Netzwerkexpansion, zeigt sich ein Verhalten, das dem des Systems Polystyrol in Toluol entspricht. Auch hier wird Verschiebung des transienten Netzwerkes durch die sichtbare Bewegung der Markerteilchen und ihre direkte Kopplung an das transiente Netzwerk sichtbar. Auf eine

⁴With kind permission of The European Physical Journal (EPJ).

⁵Die Handhabung des langkettigen Polymers gestaltete sich als äußerst schwierig. Bereits eine homogene Mischung bei Präparation der Probe gestaltet sich als Herausforderung. Für Konzentrationen oberhalb von 10% trat auch nach mehreren Monaten unter langsamem Rühren keine vollständige Mischbarkeit ein.

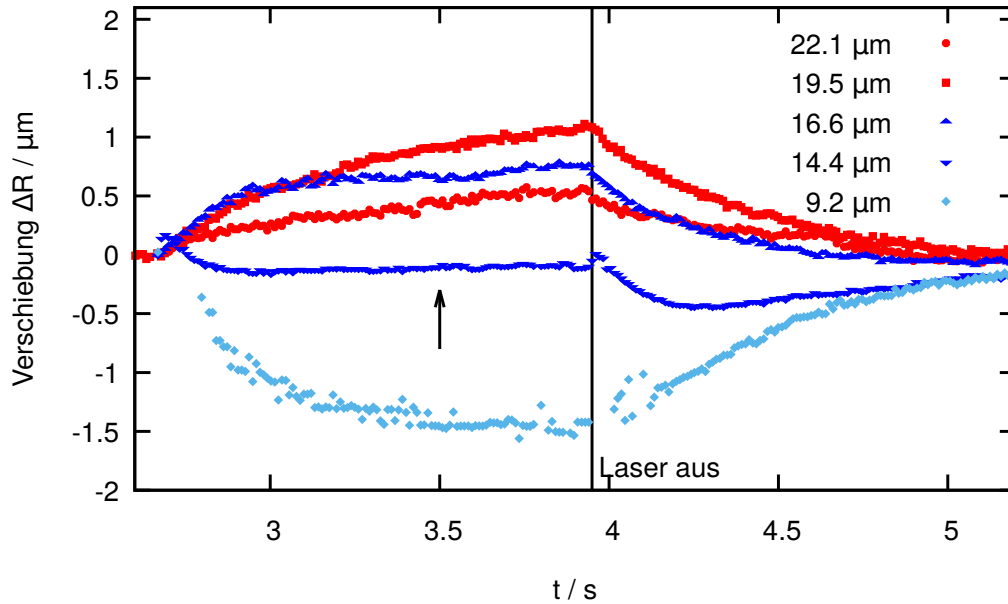


Abbildung 6.16: Zeitabhängige Trajektorien mit langkettigem PNIPAM. Die Farb- und Formkodierung entspricht derjenigen aus Abbildung 6.15. Es wird deutlich, wie gerade im Übergangsbereich (blau) Kontraktion und Expansion als konkurrierende Effekte getrennt voneinander auflösen sind (14.4 μm). Laserleistung 12.2 mW. Entspricht Abbildung 2 aus Referenz [115].

Anwendung der in 4.2 erarbeiteten Arbeitsgleichungen für die zeitabhängige Verschiebung des Netzwerkes wird hier aber verzichtet, da durch die Bildung des Zweiphasengebiets eine weitaus komplexere Gesamtsituation zu betrachten ist, die in den dort hergeleiteten Gleichungen nicht berücksichtigt werden kann. Diese Netzwerkverschiebung ist reversibel und relaxiert, wie bei Polystyrol in Toluol, nach Rückkehr ins thermische Gleichgewicht in den Ausgangszustand.

Kontraktion Für kleine Abstände zum geheizten Kolloid wird eine deutliche Kontraktion des Netzwerkes der Polymerketten sichtbar, die sich in Form einer gerichteter Bewegung der Teilchen zu diesem hin äußert. Der Effekt entspricht dabei den Beobachtungen mit kurzkettigen Proben von PNIPAM in Wasser, die vor allem in den Abbildungen 6.9 und 6.12 thematisiert sind. Da Einzelketten aufgrund der Verschlaufungen im Netzwerk nicht unabhängig voneinander den im zweiphasigen Bereich in Summe von Enthalpie und Entropie günstigeren Zustand einnehmen können, koppelt ihre Kontraktion und verursacht eine Schrumpfung des gesamten Netzwerkes.

Mit Rückkehr in das thermische Gleichgewicht und die darauf folgende Unterschreitung der Phasenübergangstemperatur entsteht, wie weiter oben bereits geschildert, ein lokal erhöhter osmotischer Druck im ehemaligen Zweiphasengebiet größerer Polymerdichte. Dadurch migrieren die Einzelketten im Rahmen der Expansion des transienten Netzwerkes zurück in den Ausgangszustand vor dem Heizvorgang.

Übergangsbereich In einem schmalen räumlichen Bereich zwischen den beiden klar trennbaren Bereichen von Expansion und Kontraktion zeigt sich eine Überlagerung dieser beiden Effekte. Besonders eindrucksvoll wird dies an der Trajektorie des Teilchens sichtbar, das in Abbildung 6.16 mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Obwohl der Abstand vom Heizkolloid insgesamt nahezu konstant bleibt, ist es möglich, Kontraktions- und Expansionsanteile voneinander zu trennen. Für sehr kurze Zeiten überwiegt die thermophoretische Abstoßung des Netzwerkes, wird dann aber von dessen Kontraktion durch den Phasenübergang mehr als kompensiert. Nach Beendigung des Heizprozesses läuft die Relaxation beider Effekte parallel zueinander ab. Bemerkenswert ist, dass der Verlauf dieser Kurve denjenigen aus den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in Abbildung 6.12 sehr stark ähnelt.

Eine geringfügige Veränderung des Ausgangsabstandes führt bereits dazu, dass sich Kontraktion und Expansion in ihren Amplituden nicht mehr vollständig aufheben. In Hinblick auf die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ist außerdem davon auszugehen, dass der gesamte Kontraktionsbereich nicht frei von anfänglicher Expansion ist, die jedoch hier zeitlich aufgelöst werden konnte⁶. Weiter außerhalb sind Teilchen zu finden, bei denen die thermophoretische Netzwerkverschiebung durch die Kontraktion reduziert wird, aber weiterhin überwiegt (vgl. zweite dunkelblaue Trajektorie).

Insgesamt findet man eine abstandsabhängige Verschiebung, wie sie in Abbildung 6.17 dargestellt ist. Die dort eingezeichnete Linie ist lediglich eine glatte Approximation zur einfacheren Betrachtung und lässt sich über keinen physikalisch begründeten Formelzusammenhang beschreiben. Man erkennt, dass die Verschiebung im Bereich von $r > 10\mu\text{m}$ der in einem homogenen System zu erwartenden Verschiebung entspricht. Aus der Verschiebung kann man mit einer einfachen geometrischen Überlegung die lokale Dichte des Netzwerkes qualitativ abschätzen. Man betrachtet dazu das Volumen dV_1 , das sich zwischen den Abständen R_1 und $R_1 + dR_1$ befindet. Nach Applikation der Laserheizung ergibt sich für jeden Abstand eine Verschiebung $\Delta R(r)$ (für einen Zeitpunkt t), aus der sich ein neues Volumen dV_2 berechnen lässt. Dieses befindet sich zwischen den Abständen

$$R_2 = R_1 + \Delta R(R_1) \quad (6.10)$$

und

$$R_2 + dR_2 = R_1 + dR_1 + \Delta R(R_1 + dR_1). \quad (6.11)$$

Durch lineare Entwicklung des Verschiebungsfeldes in dR_1 ergibt sich

$$\Delta R(R_1 + dR_1) = \Delta R(R_1) + \frac{d\Delta R(R_1)}{dR_1} dR_1. \quad (6.12)$$

Mit diesem Ausdruck lässt sich die abstandsabhängige Dichte $\rho(r)$ aus

$$\frac{\rho(r)}{\rho_0} = \frac{dV_1}{dV_2} = \left[\left(1 + \frac{\Delta R(r)}{r} \right)^2 \left(1 + \frac{d\Delta R(r)}{dr} \right) \right]^{-1} \quad (6.13)$$

bestimmen. Dabei ist ρ_0 die homogene Dichte des Netzwerkes im thermischen Gle-

⁶Die Messungen mit hohem Molekulargewicht konnten lediglich mit den kleineren Kolloiden im Durchmess-

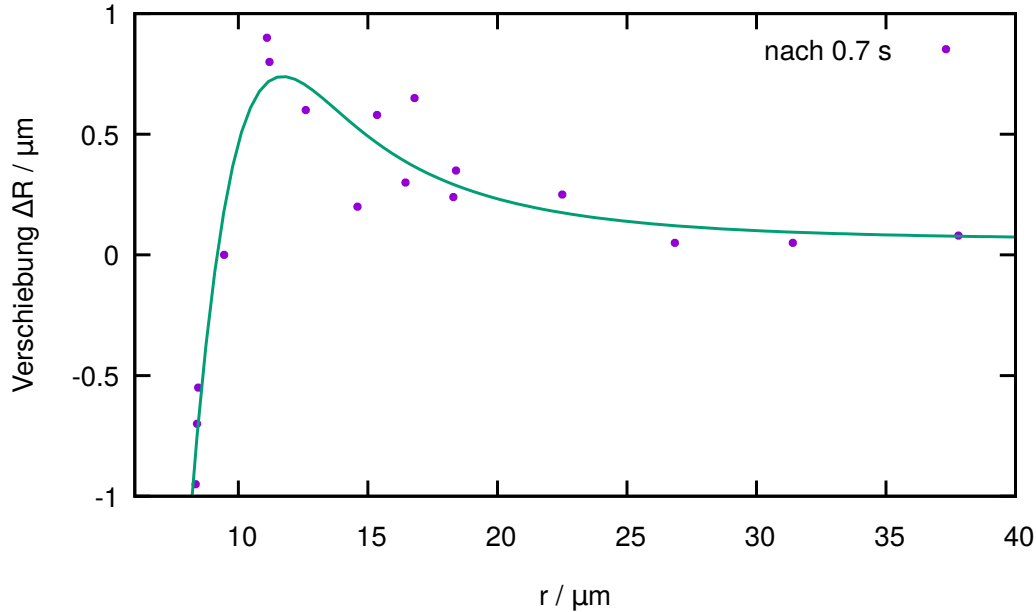


Abbildung 6.17: Verschiebungsfeld für PNIPAM in Wasser. Abgebildet ist die relative Verschiebung zur Ausgangsposition zum Zeitpunkt $t = 0.7$ s. Während sich für Abstände größer als etwa $10 \mu\text{m}$ ein zu thermophoretischer Netzwerkverschiebung in PS/Toluol identisches Verhalten ergibt, führt die Kontraktion des Netzwerkes im zweiphasigen Gebiet zu einer Verschiebung zur Heizquelle hin. Entspricht den Daten aus Abbildung 6.16 und Abbildung 3 aus Referenz [115].

ichgewicht. In Abbildung 6.18 ist diese Gleichung für die angepasste Kurve aus Abbildung 6.17, und zu Vergleichszwecken für die Messdaten von Schwaiger et al.[111] ausgewertet. Aus Werten kleiner als Eins ist dabei eine Expansion des Netzwerkes zu folgern, während Werte größer als Eins einer Komprimierung entsprechen. Für das System von PNIPAM in wässriger Lösung zeigt sich eine minimale Netzwerkdichte bei einem Abstand von etwa $9 \mu\text{m}$. Das spricht insoweit für das in Abbildung 6.10 vorgestellte Modell zur Erklärung der Wachstumsschalen, dass auch dort von einer minimalen Konzentration direkt an der Phasengrenze ausgegangen wird. Der Absolutwert dieses Minimums ist allerdings nur als sehr grobe Abschätzung zu betrachten, da er aus einem stark vereinfachten Modell ermittelt wurde.

Zudem zeigt sich hier ein lokales Maximum der Netzwerkdichte bei einem Abstand von etwa $15 \mu\text{m}$. Prinzipiell kann dies keinem quasistationären Nichtgleichgewichtszustand entsprechen, der allein durch thermophoretische Netzwerkverschiebung entsteht, weil sich dabei aufgrund des Soret-Effekts ein radial ansteigender Konzentrationsgradient bilden muss. Da es sich bei dem zur Berechnung herangezogenen Verschiebungsfeld um eine Momentaufnahme handelt, ist dies aber durchaus plausibel. Eine Folgerung aus diesem

er von $2R = 100 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Dabei muss auf Phasenkontrastaufnahmen zurückgegriffen werden, bei denen die Verwendung der Hochgeschwindigkeitskamera an der zu geringen Lichtausbeute scheitert.

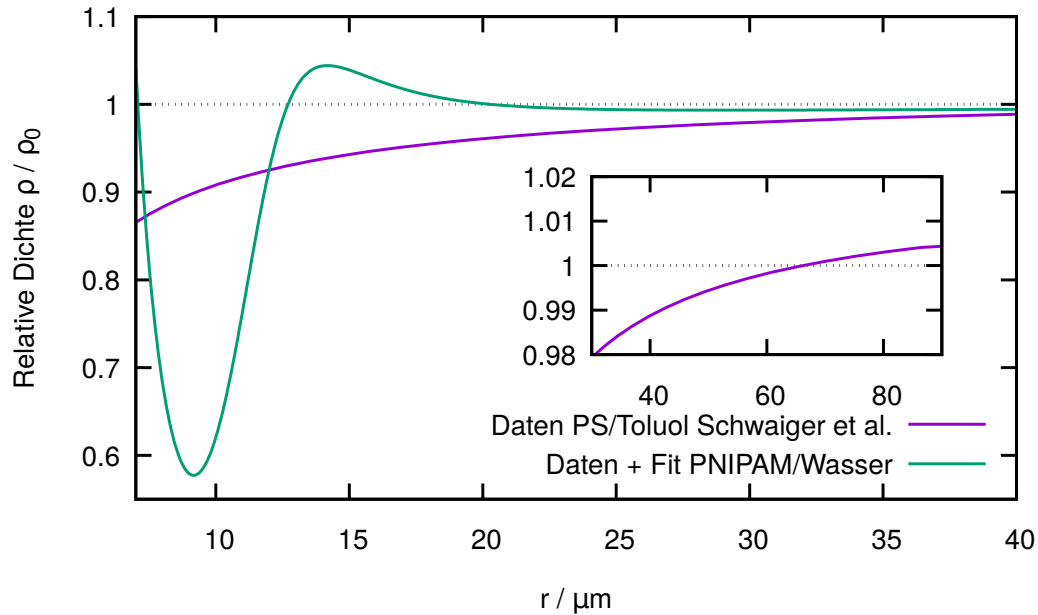


Abbildung 6.18: Approximierte relative Dichte von Polymerketten im Verschiebungsfeld. Berechnung nach Gleichung 6.13. Neben den Messdaten aus Abbildung 6.17 wurden zu Vergleichszwecken die Literaturdaten von Schwaiger et al. für Polystyrol in Toluol verwendet[111]. Es gilt: $\rho(r)/\rho_0 < 1$ entspricht einer Expansion, $\rho(r)/\rho_0 > 1$ einer Kontraktion des Netzwerkes. Entspricht Abbildung 5 aus Referenz [115].

Dichtemaximum ist eine sich nach außen hin propagierende Dichtewelle. Allerdings ist dabei darauf hinzuweisen, dass die relative Änderung der Dichte nur aufgrund der Nähe zum Ursprung der Kugelsymmetrie im Heizkolloid derart groß erscheint. Wenn sich eine solche Dichtewelle in Form einer absoluten Konzentrationsänderung ausbreitet, ist in einer sphärischen Geometrie ein Amplitudenabfall proportional zu r^{-3} zu erwarten.

Im Vergleich dazu liefert der in der Abbildung ebenfalls dargestellte Fall von PS/Toluol aus den Daten der Veröffentlichung von Schwaiger[111] einen einfacheren Verlauf⁷. Hier wird das Netzwerk aufgrund der thermophoretischen Verschiebung auf der gesamten Längenskala expandiert. Nur für sehr große Abstände muss aufgrund der Massenerhaltung eine Komprimierung (dann an der physikalischen Grenze der Küvette) vorliegen. In beiden Fällen handelt es sich jedoch nur um Abschätzungen, die aus mathematischen Anpassungen an Messdaten abgeleitet wurden. Quantitativ sind daher keine präzisen Aussagen zu treffen⁸.

⁷Es wurde auf die Daten von Schwaiger zurückgegriffen, da die im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnisse mit Polystyrol in Toluol auf Ergebnissen beruhen, die zum Zeitpunkt der Veröffentlichung von Referenz [115] noch nicht vollständig waren.

⁸Die tatsächliche geometrischen Ausmaße der Küvette übertreffen den aus den Daten von Schwaiger bestimmten Übergang zwischen Komprimierung und Expansion bei etwa 60 μm. Verursacht wird diese Abweichung dadurch, dass die Daten von Schwaiger, wie in Abschnitt 4.2 dargelegt, nicht einem quasistationären Nichtgleichgewichtszustands entsprechen.

Erhöhte Reservoirtemperatur Der besonders interessante Übergangsbereich ist räumlich auf ein sehr kleines Abstandsintervall begrenzt. Dessen Breite wird maßgeblich durch den Temperaturgradienten an der Phasengrenze vorgegeben. Mit dem radialen Temperaturfeld aus Gleichung 2.61 lässt sich der Temperaturgradient an der Phasengrenze als

$$|\nabla T| = \frac{4\pi\kappa}{P} (T_b - T_0) \quad (6.14)$$

darstellen. Dabei ist T_b die nicht beeinflussbare Phasenübergangstemperatur. Durch Verkleinerung des Temperaturgradienten verbreitert man das räumliche Intervall, in dem die Temperatur im Intervall $[T : T + \Delta T]$ liegt. Eine Erhöhung der Laserleistung stellt dabei nur ein eingeschränkt nützliches Werkzeug dar, da damit gleichzeitig auch eine erhebliche Vergrößerung des Zweiphasengebiets einhergeht. Sehr viel wirksamer ist die Erhöhung der Reservoirtemperatur T_0 . Hierbei muss allerdings auch die verwendete Laserleistung angepasst werden. Dies wiederum verringert die Amplitude thermophoretisch bedingter Effekte. Zudem ist zu beachten, dass makroskopische Eigenschaften der Polymerlösung ebenfalls durch eine Erhöhung dieser Umgebungstemperatur beeinflusst werden.

Im Fall des verschlauften Polymernetzwerkes von PNIPAM in Wasser ist diesbezüglich insbesondere die kritische Verlangsamung bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur zu beachten. Messungen mit dynamischer Lichtstreuung, die in Abbildung 6.19 dargestellt sind, zeigen einen Abfall des gemessenen kollektiven Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an diese Temperatur. Da es sich dabei nicht um eine Probe mit kritischer Konzentration handelt, ist die Verringerung weniger dramatisch, als bei diesem Effekt eigentlich zu erwarten ist. Dennoch findet man einen Abfall von nahezu einer Größenordnung. Zudem sind die Messdaten oberhalb von 30 °C nur eingeschränkt verwertbar, da hier die optische Messmethode durch die beginnende Entmischung zunehmend an Qualität verliert.

Ähnlich verhält es sich mit lichtmikroskopischen Untersuchungen unter Annäherung der Reservoirtemperatur an die des Phasenübergangs. Zunehmende Inhomogenitäten in der Probe verringern dabei den Kontrast und die Abbildungsqualität, wodurch die Markerteilchen kaum mehr auszumachen, und deren Positionen zunehmend schwieriger und mit größeren Unsicherheiten zu bestimmen sind. Die in Referenz [115] abgedruckten Trajektorien zeigen deshalb nur sehr wenige Beispiele.

Die Abbildungen 6.20 und 6.21 zeigen weitere Messdaten bei 27 °C und 30 °C. Für die niedrigere der beiden Temperaturen lässt sich sehr gut auflösen, wie sich mit zunehmendem Abstand zur Heizquelle die Dominanz von Kontraktion zu Expansion hin verschiebt. Für den kürzesten auswertbaren Abstand von 8.8 µm zeigt sich zunächst noch eine radiale Abstoßung, dann eine sehr schnelle Verringerung des Abstandes (bevor das Teilchen innerhalb des phasenentmischten Bereiches nicht mehr auszumachen ist). Mit zunehmendem Abstand wird zunächst ein Extremfall erreicht, bei dem die momentane Expansion und Kontraktion die höchsten Amplituden annehmen (11.6 µm). Bei einem Abstand von 22.6 µm ist in etwa die Distanz erreicht, bei der sich Kontraktion und Expansion aufheben und die Verschiebung für lange Zeiten gegen Null geht. Weiter entfernt befindliche Teilchen zeigen nur kleine Verschiebungsamplituden und sind deshalb in der Darstellung nur schwer auszumachen. Dennoch wird deutlich, dass auch im Abstand

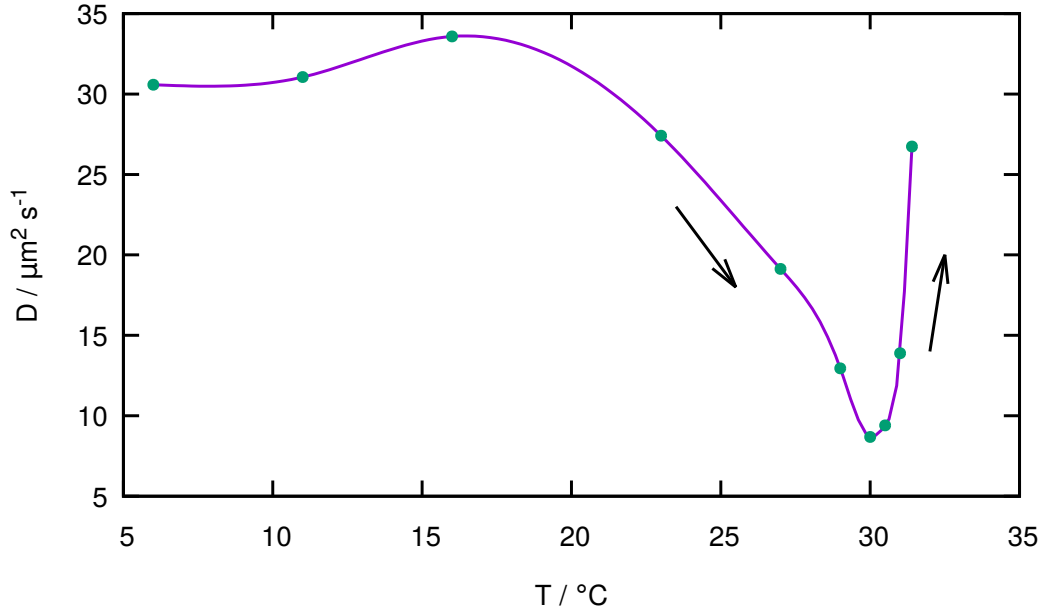


Abbildung 6.19: Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von langkettigem PNIPAM in Wasser. Die Werte wurden durch Messungen mit dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Für Temperaturen nahe der Phasenübergangstemperatur zeigt sich ein Verhalten ähnlich einer kritischen Verlangsamung (Die Konzentration von 7.3 % entspricht nicht der kritischen Konzentration). Werte für sehr große Temperaturen sind weniger aussagekräftig, da die Qualität der Messungen durch die starke Streuung der entmischenden Probe beeinflusst wird. Der gemessene Wiederanstieg des Diffusionskoeffizienten ist auf Polymerdiffusion in wasserreichen Domänen zurückzuführen. Die Daten wurden berechnet, indem die streuwinkelabhängigen Relaxationszeiten zunächst mittels der ALV-Correlator Software, die auch zur Messung benutzt wurde, über den CONTIN-Algorithmus (aufgrund multimodaler Messkurven) bestimmt wurden. Aus der Extrapolation für kleine Streuvektoren folgt dann der jeweilige Diffusionskoeffizient. Entspricht Abbildung 7 aus Referenz [115].

von 35.3 μm noch eine sehr schwache Netzwerkcontraktion auszumachen ist, da noch weiter entfernte Teilchen, wie am Beispiel für einen Abstand von 52.0 μm zu sehen ist, für große Zeiten eine größere Verschiebung zeigen.

Ähnlich wie in den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der kurzkettigen Proben lässt sich eine zeitliche Verschiebung des Umkehrpunkts der Trajektorien mit zunehmendem Abstand ausmachen. Ein quadratischer hier Fit ergibt unter einem empirischen Ansatz eine Abhängigkeit der Form

$$\tau_U = \frac{1}{\alpha} r^2. \quad (6.15)$$

Der Fitparameter $\alpha \approx 50 \mu\text{m}^2/\text{s}$ lässt sich dabei als Flächenausbreitungsgeschwindigkeit der Netzwerkcontraktion interpretieren und ist um drei Größenordnungen kleiner als ein identischen Fit an die Daten in Abbildung 6.12b. Bemerkenswert ist zudem, dass der Beitrag der zunächst dominanten, thermophoretischen Abstoßung für Abstände kleiner als

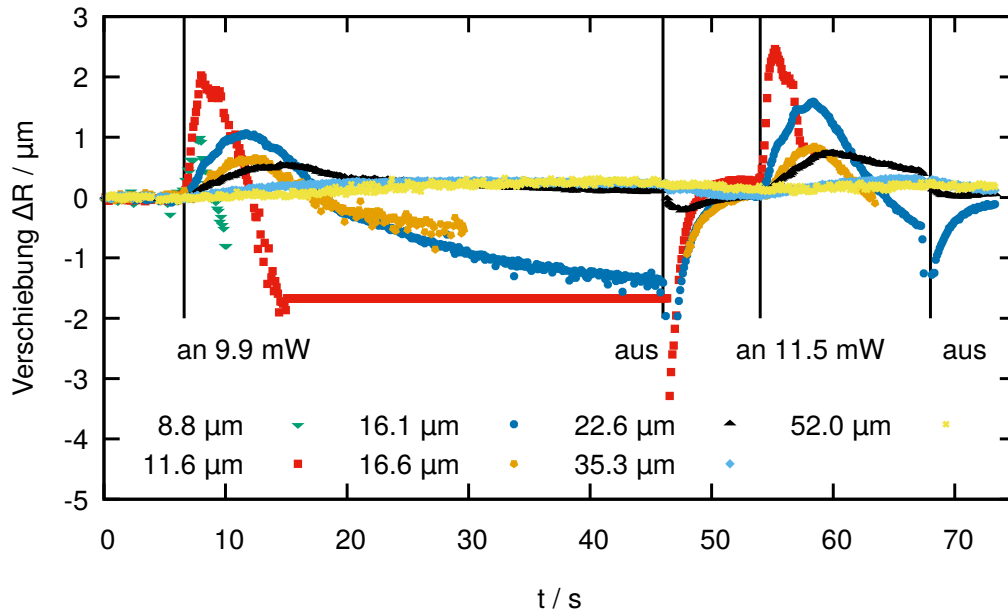


Abbildung 6.20: Verschiebungstrajektorien für langkettiges PNIPAM, 27 °C. Abhängig vom Abstand zur Heizquelle zeigt sich ein Wandel der Dominanz von Ketten- und Netzwerkkontraktion und Netzwerkkontraktion und Netzwerkkontraktion. Die Relaxation der Kontraktion ist gegenüber ihrer Entstehung deutlich schneller (siehe 16.1 µm). Das zeitliche Einsetzen der Umkehr der Bewegungsrichtung ähnelt derjenigen, die in den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in Abbildung 6.12b auf sehr viel kürzeren Zeitskalen zu sehen ist. Konzentration 7.3 %, Kolloiddurchmesser $2R = 100 \mu\text{m}$. Leistung 9.9 mW und 11.5 mW.

12 µm im Rahmen der Messgenauigkeit rein ballistisch erscheint. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich aufgrund der kritischen Fluktuationen dort ein so niedriger effektiver Diffusionskoeffizient ergibt, dass in der erweiterten Diffusionsgleichung anzunehmen ist, dass näherungsweise $D\nabla c \rightarrow 0$ gilt. Zusätzlich fällt hier bezüglich der Relaxation auf, dass die Netzwerkkontraktion deutlich schneller relaxiert als sie erzeugt wird (insbesondere sichtbar bei einem Abstand von 16.1 µm).

Die Daten für die Temperatur von 30 °C in Abbildung 6.21 sind in anderer Hinsicht interessant. Bei einer derart hohen Umgebungstemperatur äußert sich die unmittelbare Nähe zum Phasenübergang in Effekten, die so in keiner anderen Messung auftreten. Ursprungsnahe Teilchen, wie z.B. bei einem Abstand von 21.9 µm, sind einer Netzwerkkontraktion äußerst großer Amplitude ausgesetzt. Weiter entfernt zeigt sich irreversibles und hysteretisches Verhalten. Was bei den äußersten Teilchen aufgrund geringer Amplituden kaum mehr auszumachen ist, zeigt sich im Fall des Teilchens bei 42.7 µm umso eindrucksvoller. Während bei 27 °C noch deutlich zu erkennen ist, dass sich die Netzwerk- und Kettenkontraktion schneller zurückbildet als sie entsteht, bleibt diese Relaxation bei 30 °C nahezu vollständig aus.

Da sich hier auch sehr untypische Abweichungen in der beobachtbaren Bewegung unterschiedlicher Teilchen quasi identischer Abstände ergeben, sind universelle Aussagen

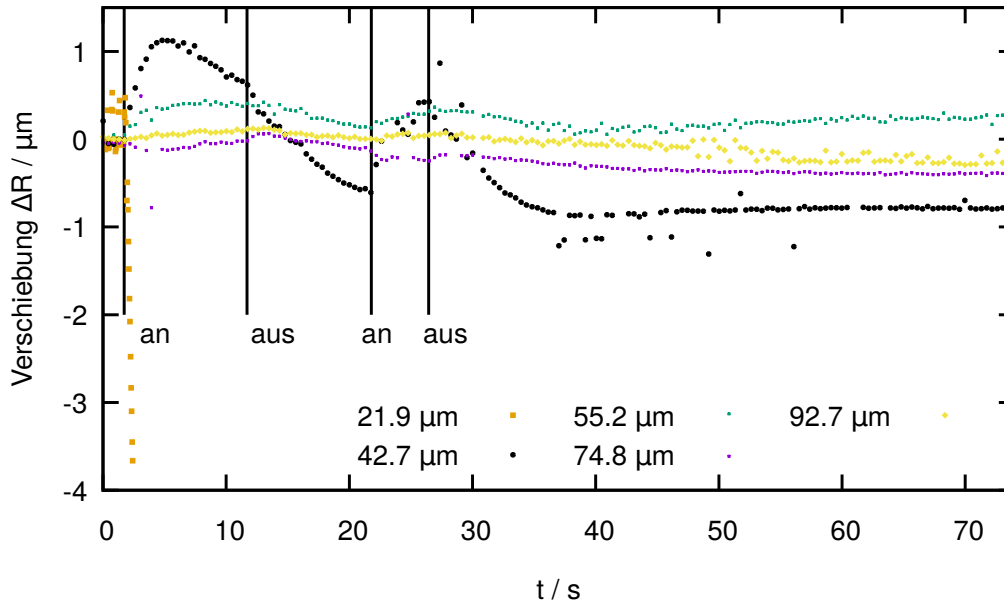
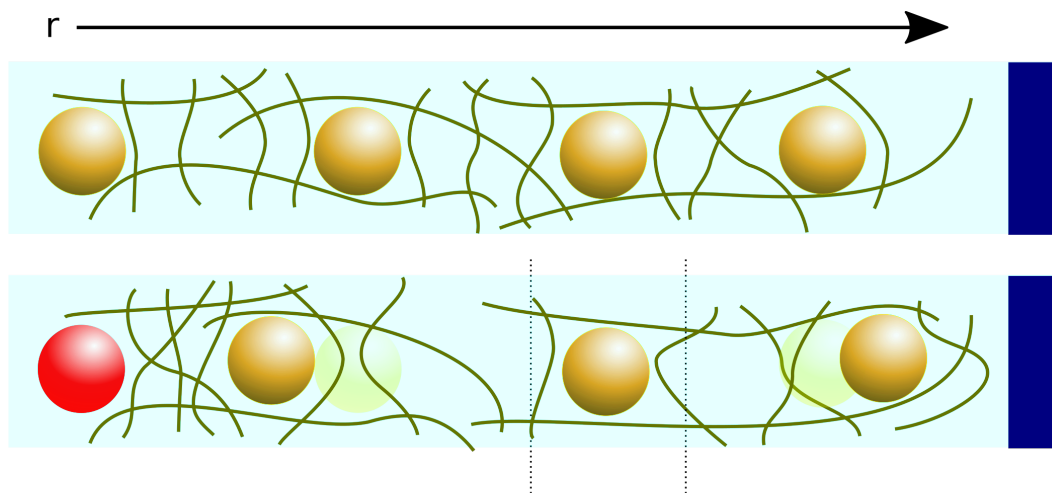


Abbildung 6.21: Verschiebungstrajektorien für langkettiges PNIPAM, 30 °C. Für solch hohe Temperaturen nahe am Phasenübergang sind Fluktuationen derart prominent, dass sich vor allem irreversibles und hysteretisches Verhalten zeigt. Insbesondere die Netzwerkkontraktion relaxiert nicht mehr (siehe 42.7 μm . Konzentration 7.3 %, Kolloiddurchmesser $2R = 100 \mu\text{m}$. Leistung 8.25 mW.

nicht möglich. Es liegt vielmehr nahe, dass hier derart große kritische Fluktuationen vorherrschen, dass die gesamte Probe sich permanent in einem zeitlich variierenden inhomogenen Zustand befindet. Kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewichtszustand werden dann nicht mehr kompensiert. Das führt dazu, dass sich neben einer abstandsabhängigen Variation der dominierenden Effekte eine zusätzliche Anisotropie ausbildet und die azimuthale Symmetrie der Probe nicht mehr gegeben ist.

6.6 Deutung und Einordnung in die Literatur

Ein vollständiges Gesamtbild aus der Vielzahl der einzelnen Erkenntnisse zu bilden ist aufgrund der Anzahl an variablen Parametern (Konzentration, Kettenlänge, Art der Heizsequenz, Reservoirtemperatur, Laserleistung) schwierig. Grundsätzlich stimmen die Beobachtungen darin überein, dass sich stets eine räumliche Variation des beobachteten Verhaltens ergibt, die durch den Temperaturgradienten und die lokale absolute Temperatur verursacht wird. Abhängig von der Zusammensetzung der jeweiligen Probe unterscheiden sich diese Verhaltenstypen aber klar. Für kurze Ketten und geringe Konzentration ist im Zweiphasengebiet Konvektion in Richtung der Heizquelle sichtbar, während im einphasigen Gebiet freie Diffusion der Markerteilchen zu beobachten ist. Mit erhöhter Polymerkonzentration verschwindet die Konvektion innerhalb des Zweiphasengebietes,



geheiztes GNP Kontraktion Zwischenregime Expansion

Abbildung 6.22: Modell eines verschlachten PNIPAM-Netzwerkes im Temperaturgradienten. Im Bereich oberhalb der Phasenübergangstemperatur kontrahiert das Netzwerk als Ganzes. Außerhalb dieses Gebietes wird es durch thermophoretische Verschiebung in Richtung der kühleren Gleichgewichtstemperatur verschoben. Im Bereich der Phasengrenze bleibt das genaue Verhalten unklar, eine lokale Verringerung der Netzwerkdicke ist naheliegend. Offen bleibt, ob dort mit zunehmender Zeit eine Entschlaufung des Netzwerkes zu erwarten ist, die den äußeren und inneren Bereich voneinander entkoppelt.

wird dann aber im einphasigen Gebiet sichtbar. In dieser Systemkonfiguration wird deutlich, dass das beobachtete Verhalten klar von den Randbedingungen und der Vorgeschichte der Probe abhängt. Quasistationäres Heizen durch langsame Erhöhung der Laserleistung, sprunghafte einmalige Erhöhung der Leistung, sprunghafte mehrmalige Erhöhung der Leistung und das periodische Schalten zwischen hoher und niedriger Leistung führen jeweils zu abweichenden dominierenden Effekten.

Bestimmend bleibt der Eindruck, dass sich innerhalb des Zweiphasengebiets eine Kontraktion zeigt, die sich so verhält, wie es in einem Volumenphasenübergang in einem Gel oder Mikrogel zu erwarten ist. Hier dominiert das Verhalten des transienten Netzwerkes und nicht das der Einzelketten. Dies äußert sich im Temperaturgradienten in Form eines Soret-ähnlichen Effekts, bei dem sich eine Einzelkette trotz ihres eigentlich positiven Soret-Koeffizienten in Richtung der Heizquelle bewegt, weil sie nicht unabhängig von denjenigen Ketten ist, mit denen sie gemeinsamen Verschlaufungen vorweist. An der Phasengrenze entsteht eine Soret-Barriere, an der die Polymerkonzentration aufgrund des weiter außerhalb dominierenden Soret-Effektes verarmt. Dieses, in Abbildung 6.22 skizzierte Verhalten, wird durch die verschiedenen Messungen mit langkettigen und hochverschlachten Polymerlösungen bestätigt.

Dabei fällt auf, dass der Effekt der Netzwerkkontraktion zeitlich verzögert auftritt, und für alle Abstände zunächst eine Abstoßung von Kolloiden (und somit eine thermophoretische Verschiebung des Polymernetzwerkes) beobachtbar ist. Diese Verzögerung vergrößert sich mit zunehmendem Abstand. Durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in niedermolekularen

Lösungen wird außerdem klar, dass genau dieser Effekt auch dort beobachtbar ist, die Zeitskalen aber um Größenordnungen hin zu kürzeren Zeiten verschoben sind.

Schwierig gestaltet sich der direkte Vergleich mit ähnlichen Arbeiten in der Literatur, da diese nur einen eingeschränkten Überlapp aufweisen. In einem ähnlich konzipierten Experiment mit geheizten Goldteilchen wird eine irreversible Anlagerung von phasenentmischten PNIPAM Ketten an der Oberfläche der Kolloide beobachtet[150]. Ein Hinweis auf einen solchen Effekt fand sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht. Ähnlich verhält es sich mit den Beobachtungen von Enders et al.[151], die eine Anreicherung von Polyethylenglykol und Natriumdodecylsulfat an der Oberfläche eines geheizten Goldteilchens messen. In beiden Fällen befinden sich die geheizten Kolloide jedoch (wie in Referenz [152]) an der oberen Grenze der Küvette und ein Transport dieser Moleküle durch thermische Konvektion erscheint wahrscheinlich.

Sehr nahe an den Untersuchungen dieser Arbeit liegen die Messungen von Hofkens et al.[153]. Dort wurde ein fokussierter Infrarotlaser benutzt, um ein lokales Heizen niedrig konzentrierter (3.6 % und weniger) PNIPAM-Lösungen mit vergleichbarem Molekulargewicht ($M_w = 63 \text{ kg/mol}$) zu ermöglichen. Obwohl sich die grundsätzliche Gestalt des Zweiphasengebiets in ähnlicher Art wie in den hier dargestellten Messungen ergibt, ist eine Vergleichbarkeit aufgrund der deutlich geringeren erreichbaren Temperaturen und Gradienten nur bedingt möglich. Zudem ist die Abweichung von einem idealen radialen Temperaturfeld bei Verwendung eines Infrarotlasers aufgrund der kontinuierlichen Absorption entlang des optischen Wegs deutlich größer. Die Auswertung der gemessenen Aggregatradien zeigt ebenfalls Abweichungen zu den Beobachtungen dieser Arbeit. Bei Erhöhung der Laserleistung erreicht dieser Radius dabei für bestimmte Grenzwerte einen Plateauwert, der mit zunehmender Konzentration anwächst. Bezüglich des zeitabhängigen Wachstums einer geheizten Probe ergibt sich auch dort ein kontinuierliches Wachstum selbst für lange Zeiten, das allerdings deutlich stärkere Gedächtniseffekte zeigt.

Nahezu identische Experimente wurden von Ishikawa et al.[154] durchgeführt. Dabei zeigt vor allem die Kurve des zeitabhängigen Wachstums starke Ähnlichkeit mit denjenigen, die hier vorgestellt werden. Zudem werden Experimente in deuteriertem Wasser vorgestellt, die darauf hinweisen, dass auch durch den Strahlungsdruck des Lasers allein eine Ansammlung und Aggregation des Polymers erzeugt werden kann. Beide Gruppen können aus ihren Messdaten aufgrund der Nichtverwendung von Markerteilchen auf weniger experimentelle Information zurückgreifen, als es in den Messungen dieser Arbeit möglich war. Effekte, die durch Temperaturgradienten beeinflusst sind, sind in den deutlich geringeren Amplituden einer räumlich ausgedehnten Heizquelle schlichtweg nicht sichtbar.

Ebenfalls mit Hilfe eines Infrarotlasers beobachteten DeRosa et al.[155] den lokalen Phasenübergang. Die in deren Publikation beinhalteten Experimente zeichnen sich dadurch aus, dass der Laserstrahl innerhalb des Probenvolumens aus einer Faser ausgekoppelt wird. Die Laserpropagation ergibt sich in diesem Fall nicht parallel, sondern senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Somit kann die Entmischungsdynamik entlang des Laserstrahls untersucht werden. Dabei zeigen sich Konvektionsströme, die ähnlich wie in den hier aufgeführten Beobachtungen aufgrund von phasenseparierten Tröpfchen sichtbar werden. Eine Wiederholung des Experimentes mit vernetzten Gelen führte zur einer Beobachtung eines Phasenübergangs ohne sichtliche Bewegung oder Tröpfchenbildung. Zudem änderte

sich die Morphologie des entmischten Bereiches. Als Ursache dafür wird eine verringerte molekulare Beweglichkeit aufgrund der Vernetzung angeführt.

Untersuchungen an Mikrogelen erfuhren relativ kürzlich einen neuen Impuls, als Bischofberger et al.[156] entdeckten, dass auch oberhalb der Phasenübergangstemperatur eine systematische Schrumpfung der Ansammlungen von PNIPAM-Molekülen und somit der daraus gebildeten transienten Netzwerke beobachtbar ist. Die Untersuchungen beschränken sich dabei zwar auf Mikrogele, decken sich aber mit den hier mikroskopisch beobachten Schrumpfungen bei Wachstumsschalen und der Teilchenbewegung innerhalb der räumlich begrenzten Aggregate.

Der in den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen beobachtete Effekt der sichtbaren Kontraktion des Netzwerkes bewegt sich auf einer ähnlichen Zeitskala, wie ein von Lu et al.[147] beobachteter Effekt, den diese auf eine Netzwerkentschlaufung der entmischenden Polymerlösung zurückführen (≈ 1.5 ms). Für die eigentliche Anlagerung der Monomereinheiten sehen sie eine kürzere Zeitskala von 0.2 ms. Die in der Publikation verwendeten Proben zeigen jedoch nahezu keine Abhängigkeit dieser Zeiten von Molekulargewicht und Konzentration. Somit liegt nahe, dass aufgrund der im Rahmen dieser Abhandlung beobachteten extremen Verlangsamung des Netzwerkeffektes mit Annäherung der Umgebungstemperatur an den Phasenübergang, bei langkettigen Polymeren hier eine abweichende Ursache zugrunde liegt.

7 Teilchenverarmung an evaporationsinduzierten Strömungen an Grenzflächen zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse entsprechen primär der Veröffentlichung [157] und sind durch weitere Erläuterungen ergänzt. Es handelt sich im Wesentlichen um numerische Simulationen und einige Fluoreszenz- und Hellfeldaufnahmen, die durch die in Referenz [158] veröffentlichten Resultate aus der Masterarbeit von Lorenz Butzhammer motiviert sind. Dort wird thematisiert, wie das Strömungsfeld an einer flüssig-gasförmigen Grenzfläche in einem Mikrokanal durch eine räumlich variable Heizquelle modifiziert werden kann. Dies wird durch Laserabsorption eines in einer binären Flüssigkeit gelösten Farbstoffes und Sichtbarmachung der Konvektion durch Polystyrol Markerteilchen in einem Lichtmikroskop realisiert.

7.1 Experimentelle Beobachtungen

Bei den verwendeten Mikrokanälen handelt es sich um Eigenanfertigungen, die zunächst von Lorenz Butzhammer in Zusammenarbeit mit Carolin Fürst, später von Daniel Zapf mit Unterstützung von Kilian Krüger (AG Prof. S. Förster, Physikalische Chemie 5) hergestellt wurden. Der Fertigungsprozess gliedert sich in Chipdesign, Masterherstellung und Abguss des Kanals und ist in Referenz [158] ausführlich beschrieben.

Typische Grundrisse dieser Kanäle sind in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt und bestehen aus drei um ein Reservoir (A) bzw. einen Ring (B) angeordneten Armen. Während die beiden äußeren Arme als Zu- und Ablauf für Flüssigkeit dienen, entsteht im mittleren Arm die Grenzschicht zur Gasphase. Für alle in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse beträgt die Kanalbreite $100\text{ }\mu\text{m}$, die Kanalhöhe $90\text{ }\mu\text{m}$. Mit dem in Referenz [158] beschriebenen photolithographischen Standardverfahren wird ein Master gewonnen, der dem Negativ des späteren Kanals entspricht. Ein Abguss in PDMS kann nach hinreichender Vernetzung in einem Plasmaofen kovalent mit einem Objektträger aus Glas verbunden werden und ergibt den fertigen Mikrofluidikchip.

Im Experiment wird eine massensymmetrische Lösung aus Ethanol und Wasser verwendet. Im mittleren Arm des Kanals bildet sich an der Grenzschicht nach geeigneter Einstellung von Zu- und Ablauf über Hamilton-Spritzen ein Meniskus, an dem der flüchtige Alkohol bis zur Sättigung des Luftgemisches verdampft. Diese Verdampfung

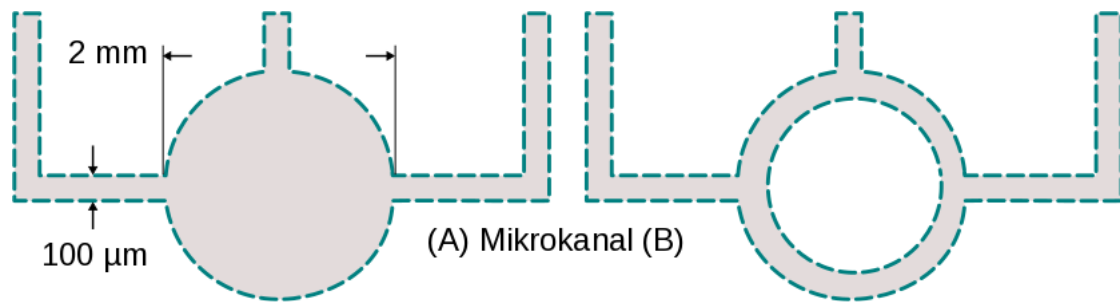


Abbildung 7.1: Experimentell verwendete Mikrokanalstrukturen.

erfolgt, bedingt durch die Geometrie, nicht gleichmäßig, sondern tritt verstärkt in der Nähe der Ränder des Kanals auf. Es bildet sich dadurch sowohl ein Konzentrations- als auch ein Temperaturgradient, wobei Letzterer infolge der Verdampfungswärme auftritt. Temperatur und Konzentration beeinflussen die Oberflächenspannung der Substanz, und deren räumliche Veränderung bedingt einen Stofftransport in Form von Marangoni-Konvektion. Die durch die Markerteilchen visualisierten Strömungsfelder haben zumeist zunächst die Gestalt von zwei symmetrischen Rollen, die nach einiger Zeit in den Zustand einer einzigen, asymmetrischen Rolle übergehen (vgl. Abbildung 7.3 links).

Abgesehen von diesen reproduzierbaren Zuständen des Strömungsfeldes zeigen sich in Experimenten zahlreiche metastabile Zustände, die fließend ineinander übergehen. Die Masterarbeit von Zapf¹ befasst sich im Detail mit der Analyse und der Charakterisierung insbesondere der dreidimensionalen Struktur dieser irregulären Strömungsfelder. Ein Auszug aus von ihm beobachteten Zuständen ist in Abbildung 7.2 in einer vereinfachten Darstellung skizziert. Sämtliche Beobachtungen beschränken sich auf eine maximale Zahl von zwei Rollen, die aber zum Teil auch erhebliche Asymmetrien und Schief lagen im Kanal aufweisen. In der z -Dimension zeigt sich häufig eine zylinderförmige Erweiterung des Strömungsfeldes, nicht selten aber auch deuten sich komplexere Strukturen an, über deren Gestalt mangels Visualisierungsmöglichkeit im optischen Mikroskop nur vorsichtige Schlussfolgerungen getätigt werden können. Insgesamt legen die Messungen einen empirischen Zusammenhang zwischen der Anzahl der stabilen Rollen und dem Verhältnis von Kanalbreite und -höhe nahe.

Bereits vor Zapf wurde von Butzhammer gezeigt, dass diese Strömungsfelder durch Beeinflussung der lokalen Verdampfung mittels einer lokalen Heizquelle modifiziert werden können[158]. Das Heizen mittels eines Lasers ermöglicht das reversible Umschalten zwischen Ein- und Zweirollenzuständen sowie die Umkehrung der Drehrichtung einer einfachen Rolle. Zudem konnte er durch eine orts aufgelöste Auswertung der Strömungsgeschwindigkeit zeigen, wie sich deren Amplitude lokal durch Veränderung von Heizposition und -leistung steuern lässt.

Neben diesen klar zu klassifizierenden Effekten zeigten sich aber auch außergewöhnliche Inhomogenitäten bezüglich der Verteilung der Markerteilchen, insbesondere in der Form von charakteristischen Verarmungszonen, in denen die Teilchenkonzentration vollständig

¹Zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit noch nicht fertiggestellt.

verschwindet. In den drei Beispielbildern aus Messungen mit symmetrischen Ethanol-Wasser Gemischen, die in Abbildung 7.3 zu sehen sind, sind diese klar auszumachen. Auf der linken Seite der Abbildung sind dabei zwei Hellfeldaufnahmen von Butzhammer im Reservoir des Kanaldesigns (A) und im mittleren Arm des Kanaldesigns (B) zu sehen. Sichtbar sind jeweils ein Einrollen- und ein symmetrischer Zweirollenzustand, visualisiert durch die Bewegung der lichtabsorbierenden Markerteilchen ($R = 315 \text{ nm}$) aus Polystyrol, sowie die hellen Bereiche, die scharf abgegrenzt und frei von Teilchen sind. Noch deutlicher wird dies in der in ebendieser Abbildung rechts dargestellten Fluoreszenzaufnahme ($R = 1.5 \text{ nm}$, YG) sichtbar, die im Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Schlotbohm entstanden ist.

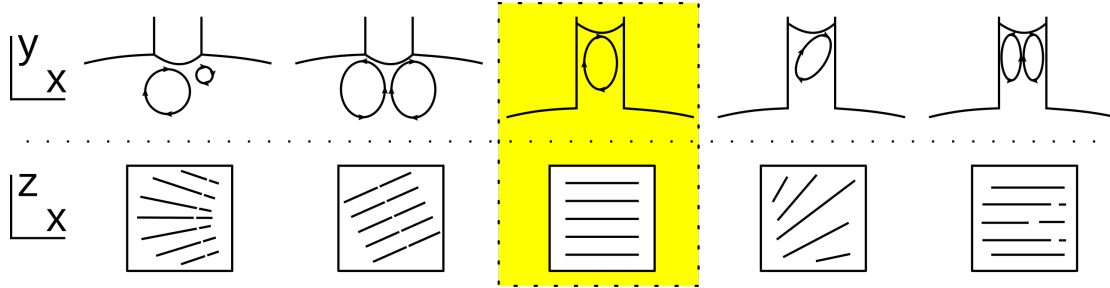


Abbildung 7.2: Auszug beobachteter Stromlinienzustände in Mikrokanalstrukturen. In der oberen Zeile sind verschiedene symmetrische und asymmetrische Ein- und Zweirollenzustände in der xy -Ebene dargestellt, die in Experimenten von Zapf und Butzhammer beobachtet wurden. Die untere Zeile zeigt skizzierte xz -Strukturen, für die in experimentellen Beobachtungen Indizien zu finden waren. Eindeutige Aussagen sind aufgrund der Nichtauflösbarkeit im Mikroskop nicht zu treffen. Die gelb markierten Strömungsfelder zeigen den häufigsten Fall. Innerhalb einer Spalte ergibt sich abgesehen von diesem Fall keine Korrelation der xy und xz Strukturen und sie sind unabhängig voneinander zu betrachten.

Inhomogene Teilchenverteilungen in Strömungen sind in zahlreichen Konstellationen durchaus bekannt. Auf einer Millimeterskala in einer Poiseuille-Strömung wurde dies bereits 1961 von Segré[160] beobachtet und ist seitdem als Segré-Silberberg Effekt bekannt. Deutlich wird dieser jedoch erst, wenn sich Teilchenradius R und Kanaldurchmesser D_H annähern. Ein empirischer Grenzwert wird mit

$$\frac{2R}{D_h} = 0.07 \quad (7.1)$$

angegeben[161].

Auch im Bereich der *liquid bridges*, also Flüssigkeitstropfen zwischen zwei Platten, werden inhomogene Verteilungen in Folge von Strömungsfeldern regelmäßig beobachtet. Man spricht dabei von Partikel Akkumulationsstrukturen (PAS), befindet sich aber auf Längenskalen im Millimeterbereich. In einer *liquid bridge* zwischen Platten unterschiedlicher Temperatur entsteht ein dreidimensionales Strömungsprofil aufgrund der Marangoni-Konvektion an der Grenzfläche zwischen dem Flüssigkeitstropfen und der

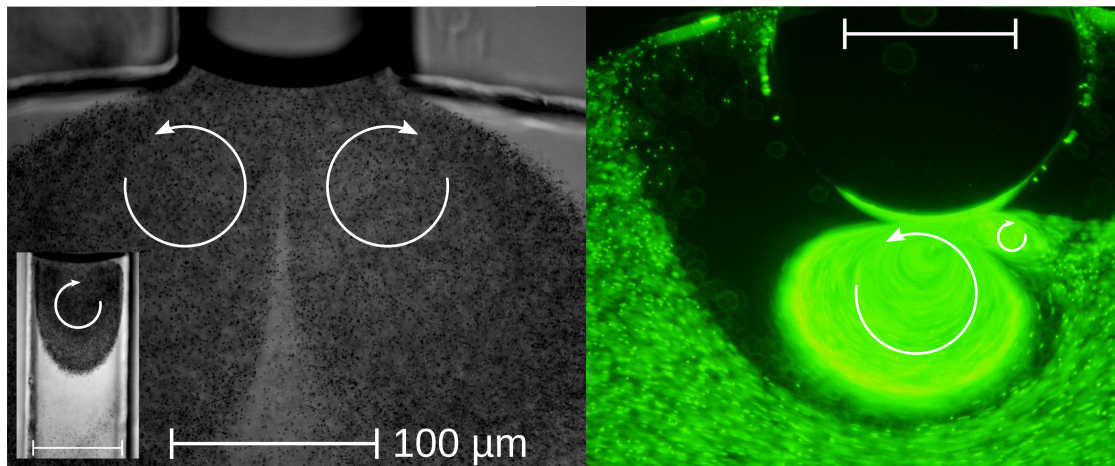


Abbildung 7.3: Teilchenverarmung in Mikrokanälen. Links: Strömungen mit einfacher und symmetrischer zweifacher Rolle und wurden von Butzhammer während seiner Masterarbeit[159] aufgenommen (Teilchendurchmesser $R = 315 \text{ nm}$). Im Fall einer symmetrischen Doppelrolle erkennt man deutliche Verarmungszonen gerade dort, wo die Flüssigkeit vom Meniskus zurück in das Reservoir strömt. Im asymmetrischen Zustand innerhalb des Kanalarms entscheidet spontane Symmetriebrechung über die Strömungsrichtung der Rolle. In einem klar definierten Abstand zum Meniskus bildet sich eine Fläche deutlicher Teilchenverarmung. rechts: Strömung während des Übergangs zum Einrollenzustand inmitten des Reservoirs eines Mikrokanals, aufgenommen von Schlotbohm (Grün fluoreszierende Teilchen, $R = 1.5 \text{ µm}$). In dieser Momentaufnahme geht das Strömungsfeld von einem Zweirollen- in einen Einrollenzustand über. Die kleinere rechte Rolle wird durch die größere Rolle langsam vereinnahmt, bis lediglich diese zurück bleibt. Teilchenfreie Bereiche sind auch hier klar definiert.

Luft. Als mögliche Ursache für die Verarmung werden dabei sowohl hydrothermale Wellen[162], als auch Inertial-Effekte[163, 164] angeführt. Einen teilweise umstrittenen Erklärungsansatz sehen Hofmann et al. in einem geometrischen Effekt durch die Kollision von Teilchen mit Wänden und anderen Grenzflächen[165]. Einem derartigen Ansatz folgend ist in Abbildung 7.4 eine schematische Modellierung der Entstehung der Teilchenverarmung für einen Einrollenzustand im Kanalararm dargestellt.

Dieser beruht auf der Grundlage, dass es einem Markerteilchen physikalisch nicht möglich ist, die Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Luftgemisch am Meniskus zu durchdringen. Als Folge dessen werden Teilchen, die einer ursprünglichen Stromlinie folgen, die sich dem Meniskus an einem beliebigen Punkt auf weniger als einen Teilchenradius R nähert, von dieser verdrängt. Dort, wo Stromlinien sich wieder vom Meniskus wegbiegen, entsteht ein scharfer Übergang zwischen Anreicherung und Verarmung der beteiligten Teilchen.

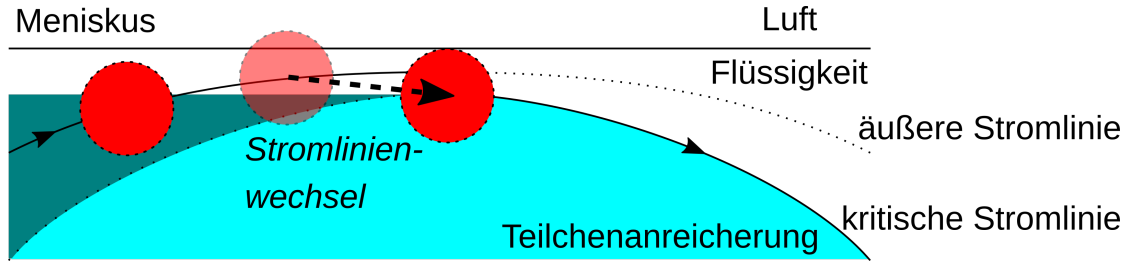


Abbildung 7.4: Modell zur Entstehung von Teilchenverarmungszonen. Ein Markerteilchen, das sich auf einer Stromlinie befindet, die den Meniskus näher als den Teilchenradius passiert, kann diesen nicht durchdringen und wird auf eine weiter entfernte Stromlinie verdrängt. Diejenige Stromlinie, die genau dem Teilchenradius entspricht, wird als dessen kritische Stromlinie S_c bezeichnet.

7.2 Finite-Elemente-Simulation von Strömungen in Mikrokanälen

Eine schrittweise Bestätigung dieses Ansatzes kann durch eine Reihe von numerischen Simulationen der gegebenen Bedingungen erreicht werden. Im Folgenden wird gezeigt, dass schon eine einfache Approximation überzeugende Argumente liefert. Der gedankliche Ausgangspunkt ist hierbei die Simulation des Strömungsfeldes im Mikrokanal fernab des Reservoirs über die Navier-Stokes-Gleichung.

Ausgegangen wird dabei vom experimentell beobachteten, symmetrischen Einrollenzustand, der in der z -Dimension invariant ist. Somit wird zur Vereinfachung nur ein zweidimensionaler Schnitt in der xy -Ebene des Kanals betrachtet. Weiterhin wird die Krümmung des Meniskus hier ignoriert. Diese Simulation (und alle folgenden) wurde mit der finiten-Elemente-Methode und *ElmerFEM* durchgeführt. Laut Handbuch[166] wird die Navier-Stokes-Gleichung dabei in der Form

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) - \nabla \cdot (2\eta \bar{\epsilon}) + \nabla p = \rho \vec{f}, \quad (7.2)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (7.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (7.4)$$

angesetzt.

Für alle Simulationen wird von einem massensymmetrischen Gemisch aus Wasser und Ethanol bei einer Raumtemperatur von 23 °C ausgegangen. Für die Viskosität ergibt sich damit durch Interpolation von Literaturdaten[167] ein Wert von 2.5 mPa s.

Weiterhin ist in dem hier verfolgten, vereinfachten Ansatz darauf verzichtet worden, die Marangoni-Konvektion als Ursache der Strömung in Form einer äußeren Kraft \vec{f} explizit zu integrieren, um die Komplexität einer Simulation mit gekoppelten Gleichungen zu vermeiden. Da im Experiment weder der Konzentrations- noch der Temperaturgradient

an der Grenzfläche bestimmt werden können, ist es zudem nur schwer möglich, den die Marangoni-Konvektion treibenden Gradienten der Oberflächenspannung quantitativ festzulegen. Statt dessen wird für den Geschwindigkeitsverlauf entlang des Meniskus $v(x)$ ein parabolisches Profil angenommen und in Form einer Dirichlet-Randbedingung integriert. Es gilt

$$v(x) = v_{\max} x (w - x) \frac{4}{w}, \quad (7.5)$$

wobei w dem Kanaldurchmesser entspricht. Die maximal auftretende Geschwindigkeit ist eine Größe, die aus den experimentellen Daten sehr gut abgeschätzt werden kann, indem die Verschiebung von gut erkennbaren Markerteilchen am Meniskus zwischen zwei Einzelbildern ausgewertet wird. Eine orts aufgelöste Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes über PIV ist derart nahe am Meniskus aufgrund der hohen Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsgradienten nicht möglich. Das parabolische Geschwindigkeitsprofil entspricht schlichtweg einer einfach gehaltenen Approximation. Für die Messung des Einrollenzustandes aus Abbildung 7.3 gilt dabei $v_{\max} = 1750 \mu\text{m/s}$. Zudem gelten für die geometrischen Grenzen der Simulation die Randbedingungen verschwindender Geschwindigkeiten (*no slip*).

Das mit *gmsh* erstellte Netz finiter Elemente entspricht einem vereinfachten rechteckigen Kanal. Die Kanalbreite beträgt dabei $100 \mu\text{m}$, die Länge ist in y -Richtung auf $400 \mu\text{m}$ limitiert, um die Zahl der zu berechnenden Elemente einzuschränken. Am Meniskus ist die räumliche Auflösung des Netzes auf 10 nm festgelegt und fällt kontinuierlich bis auf $4 \mu\text{m}$ am gegenüber liegenden Ende der Geometrie ab². Die Qualität dieses Meshs liegt bei $\eta = 0.94$. Zur Veranschaulichung wird das Ergebnis einer solchen Simulation in Abbildung 7.5 mit der Messung aus Abbildung 7.3 verglichen. Die in gelb markierte kritische Stromlinie für Teilchen mit einem Radius von 315 nm stimmt überzeugend mit dem Verlauf der experimentell beobachtbaren Grenze zum verarmten Bereich überein.

Ein wesentlicher Punkt, der so nicht im Experiment zu beobachten ist, ist das Auftreten mehrerer, aneinander anschließender Konvektionsrollen entlang des Kanals. Bereits die zweite Rolle ist dabei bezüglich ihrer Geschwindigkeitsamplitude im Vergleich zur Primärrolle um mehr als fünf Größenordnungen auf etwa 50 nm/s abgefallen. Im Experiment ist dies schon durch eine geringfügige Bewegung des Meniskus (und somit des gesamten Strömungsfeldes) sowie der Diffusion der verwendeten Markerteilchen überlagert. Gleichsam erschweren gerade diese zusätzlichen Rollen die Konvergenz der numerischen Simulation, da sich aufgrund der geringen Amplituden Abweichungen dort nur marginal im Konvergenzkriterium bemerkbar machen, und die Algorithmen der verwendeten Software damit nur eingeschränkt umgehen können. Eine Verlängerung der hier verwendeten Geometrie in y -Richtung ist somit nicht sinnvoll, da die simulierten Geschwindigkeitsamplituden dort dann bereits kleiner als die numerischen Unsicherheiten sind.

Auch für den Zweirollen Zustand im offenen Reservoir ist ein abstrahierter Vergleich mit einer Simulation möglich. Dabei wird die vereinfachte, rechteckige Geometrie um

²Dies ermöglicht eine Begrenzung der nötigen Rechenleistung unter Erhaltung einer jeweils angemessenen räumlichen Auflösung.

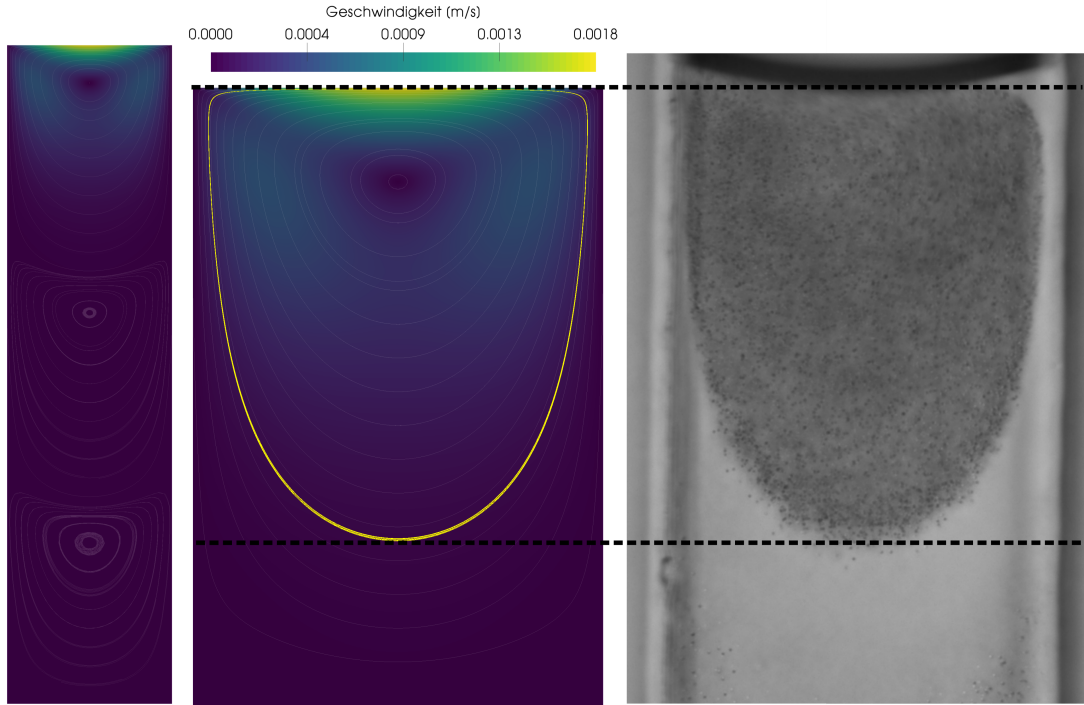


Abbildung 7.5: Vergleich von Simulation und Experiment im Kanalararm. Das linke Bild zeigt die gesamte Geometrie der Simulation. Gelb markiert ist die zu einem Teilchenradius von 315 nm gehörige kritische Stromlinie, die der scharfen Grenze zwischen Teilchenbesetzung - und verarmung entspricht.

ein kreisförmiges Reservoir mit einem Radius von 400 μm erweitert. Die Kanalbreite bleibt weiterhin bei 100 μm und der Meniskus liegt 5 μm vom Reservoir entfernt. Hier entspricht die Größe eines Meshelements am Meniskus 100 nm, im Zentrum des Reservoirs 2 μm , und am unteren Ende des Reservoirs 10 μm . Für den Zweirollen Zustand wird die Geschwindigkeit am Meniskus abweichend von Gleichung 7.5 als kubisches Profil als Randbedingung angesetzt:

$$v(x) = -v_{\max} x \left(\frac{w}{2} - x \right) (w - x) \frac{64}{3w^3} \quad (7.6)$$

Ein entsprechender Vergleich mit einer typischen Messung ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Der zur gelb markierten kritischen Stromlinie gehörige Teilchenradius liegt dabei weiterhin bei 315 nm.

Qualitativ bestätigt auch dieser Vergleich den Zusammenhang zwischen den Grenzen der Verarmungszonen und kritischer Stromlinien. Hier ist allerdings festzustellen, dass die Strömungsfelder von der Position des Meniskus relativ zum Reservoir abhängen. Diese wurde zu Vergleichszwecken in der Simulation so festgelegt, wie es aus den jeweiligen Messungen ermittelt werden konnte. Im Rahmen des einsehbaren Bereichs der Messung stimmen die Strömungsfelder von Simulation und Experiment sehr gut überein.

Um zu zeigen, wie eine Veränderung der Geschwindigkeit entlang des Meniskus auf

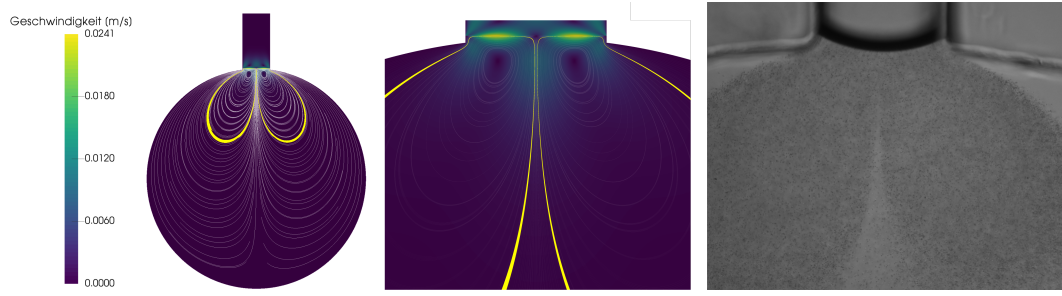


Abbildung 7.6: Vergleich von Simulation und Experiment im Reservoir. Das linke Bild zeigt die gesamte Geometrie der Simulation. Gelb markiert sind die zu einem Teilchenradius von 315 nm gehörenden kritischen Stromlinien, die der Grenze zwischen Teilchenbesetzung und -verarmung entsprechen.

das Strömungsfeld einwirkt, kann die symmetrische Randbedingung aus Gleichung 7.5 zu

$$v(x) = v_{\max} \left(x (w - x) \frac{4}{w^2} \right)^n \quad (7.7)$$

erweitert werden, wobei n eine beliebige positive Zahl darstellt. In Abbildung 7.8a sind für verschiedene Werte für n jeweils die kritischen Stromlinien für ein Teilchen mit Radius 315 nm (äußere Stromlinien) und $12 \mu\text{m}$ (innere Stromlinien) verglichen. Erst bei Werten von $n > 4$ sind deutliche Abweichungen erkennbar, die dann nicht mehr den experimentellen Beobachtungen entsprechen.

Eine experimentell regelmäßig auftretende Asymmetrie des Geschwindigkeitsfeldes, die vor allem durch Verunreinigungen und Oberflächenunebenheiten im Kanal auftreten kann, lässt sich mit

$$v(x) = v_{\max} \left(x (w - x) \frac{4}{w^2} \right) \exp \left(\frac{x - \frac{w}{2}}{30 \mu\text{m}} \right) \quad (7.8)$$

als Randbedingung simulieren. In Abbildung 7.8b ist das dazugehörige Strömungsfeld samt kritischer Stromlinie für Teilchen mit Radius 315 nm dargestellt. Auffällig sind sowohl eine Verkipfung als auch eine Verzerrung, die dazu führen, dass die Verarmungszone unterhalb der kritischen Stromlinie deutlich näher an den Meniskus rückt. Alle hier diskutierten Strömungsprofile am Meniskus sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Im Folgenden soll lediglich der besser reproduzierbare, symmetrische Fall diskutiert werden.

Zusätzlich zu den hier vorgestellten Simulationen bekräftigen auch weitere experimentelle Beobachtungen bei Verwendung bidisperser Teilchenradien die Entstehung von Verarmungszonen durch Stromlinienverdrängung am Meniskus. Butzhammer beobachtete im Rahmen seiner Masterarbeit, dass in bei Verwendung zweier Teilchensorten ($R_1 = 315 \text{ nm}$, $R_2 = 1002 \text{ nm}$) Bereiche zu erkennen sind, in denen nur die kleineren Teilchen vorkommen. Zapf verwendete fluoreszierende Mikropartikel, die sich sowohl in Durchmesser als auch im Fluoreszenzmarker ($R_{\text{blau}} = 500 \text{ nm}$, $R_{\text{grün}} = 1500 \text{ nm}$) unterscheiden, um

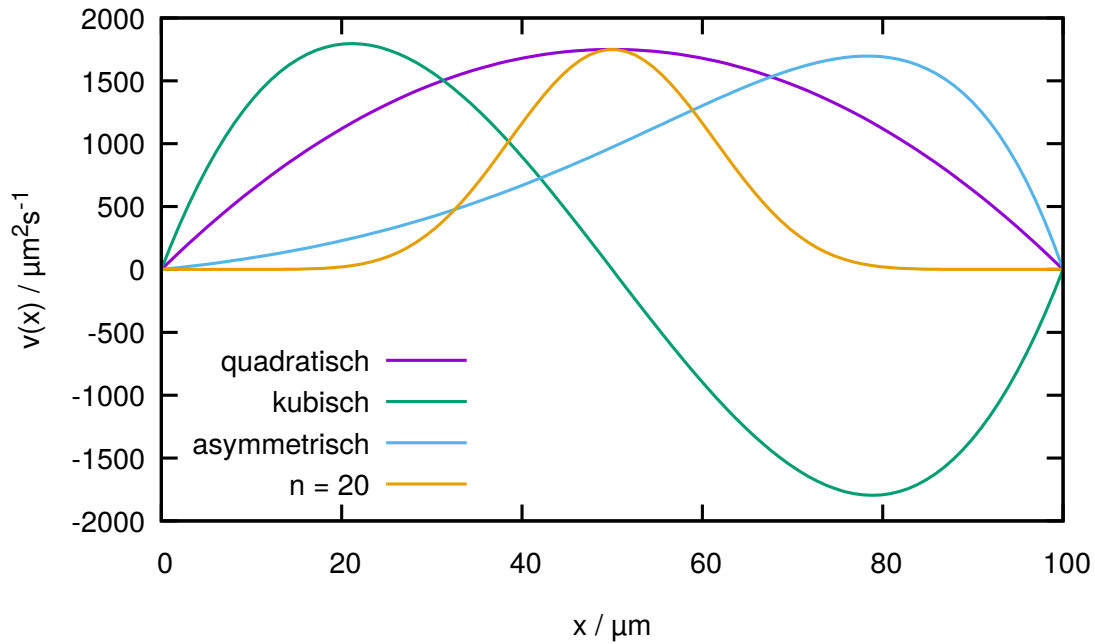


Abbildung 7.7: Verwendete Randbedingungen für die Geschwindigkeit am Meniskus. Gezeigt sind ein quadratisches (Gleichung 7.5), kubisches (Gleichung 7.6) und asymmetrisches Profil (Gleichung 7.8), sowie ein Profil mit $n = 20$ (Gleichung 7.7). Für den asymmetrischen Fall wurde die maximale Geschwindigkeit auf das Niveau der anderen Profile umskaliert.

diesen Effekt noch deutlicher sichtbar zu machen. Beispielmessungen sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Dort wird zudem jeweils eine Verarmung im Inneren der Teilchenakkumulation sichtbar, die nicht in allen Messungen auftritt und im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wird.

Insgesamt zeigt sich bereits ein stimmiges Bild aus Experiment, Modell und Simulation. Im nächsten Abschnitt wird deshalb vertiefend die Rolle der bisher zur Vereinfachung ignorierten Teilchendynamik diskutiert.

7.3 Langevin Simulation von Mikropartikeln in einem gegebenen Strömungsfeld

Im Allgemeinen ist die Bewegung endlich ausgedehnter Teilchen nicht vollständig von der des strömenden Fluids entkoppelt. Die allgemeine Bewegungsgleichung eines sphärischen Markerteilchens in einer inkompressiblen Flüssigkeit ist durch die Maxey-

7 Teilchenverarmung an Strömungen an Grenzflächen (flüssig-gasförmig)

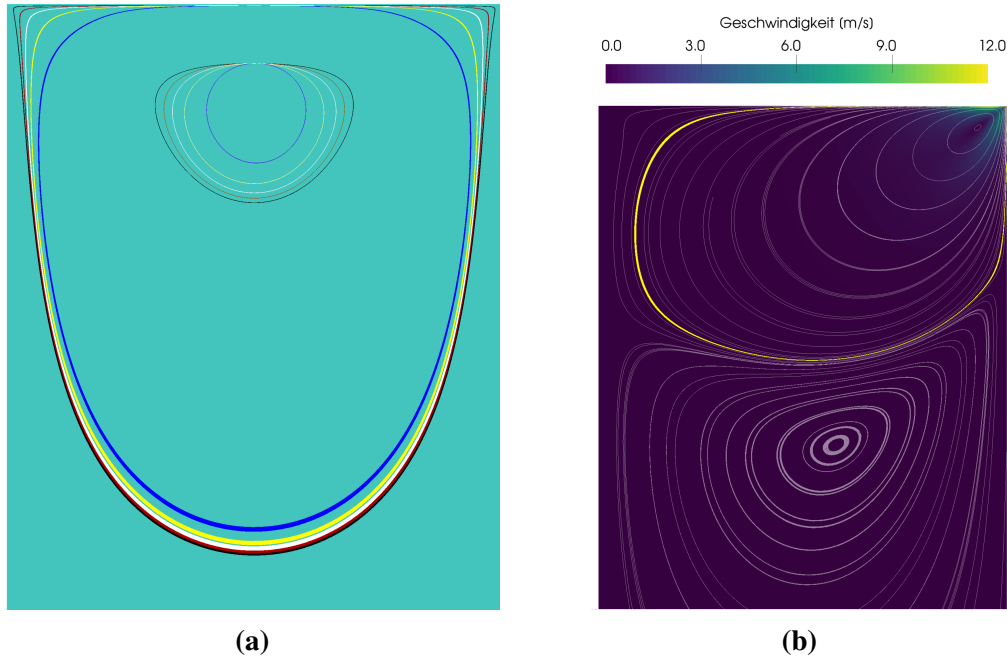


Abbildung 7.8: Einfluss abweichender Geschwindigkeitsfelder auf das Strömungsfeld. (a) Symmetrische Geschwindigkeitsprofile führen zu einem zunehmend abgerundeten Profil. Für die Farbkodierung der Stromlinien gilt bezüglich Gleichung 7.7: $n = 10 \rightarrow$ blau, $n = 4 \rightarrow$ gelb, $n = 1 \rightarrow$ weiß, $n = 0.5 \rightarrow$ rot, $n = 0.1 \rightarrow$ schwarz. Die äußeren Stromlinien sind am nächsten Punkt einen Teilchenradius von $R = 315$ nm vom Meniskus entfernt, die inneren $12 \mu\text{m}$. (b) Ein stark asymmetrisches Geschwindigkeitsprofil am Meniskus führt zu einer Verkipfung und Verzerrung des Einrollenzustandes. Die kritische Stromlinie in gelb gehört zu einem Teilchenradius von 315 nm.

Riley Gleichung[168, 169]

$$\begin{aligned}
 \rho_p \frac{d\vec{v}}{dt} = & \rho_f \frac{D\vec{u}}{Dt} + (\rho_p - \rho_f) \vec{g} \\
 & - \frac{9\nu\rho_f}{2 - R^2} \left(\vec{v} - \vec{u} - \frac{R^2}{6} \nabla^2 \vec{u} \right) \\
 & - \frac{\rho_f}{2} \left(\frac{d\vec{v}}{dt} - \frac{D}{Dt} \left[\vec{u} + \frac{R^2}{10} \nabla^2 \vec{u} \right] \right) \\
 & - \frac{9\rho_f}{2R} \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t - \zeta}} \frac{d}{d\zeta} \left(\vec{v} - \vec{u} - \frac{R^2}{6} \nabla^2 \vec{u} \right) d\zeta
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

gegeben. In ihr treten die Dichten und Geschwindigkeiten von Flüssigkeit (ρ_f , \vec{u}) und Partikel (R , ρ_p , \vec{u}) unabhängig voneinander auf. Zudem bezeichnet ν die kinematische Viskosität der Flüssigkeit und

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \tag{7.10}$$

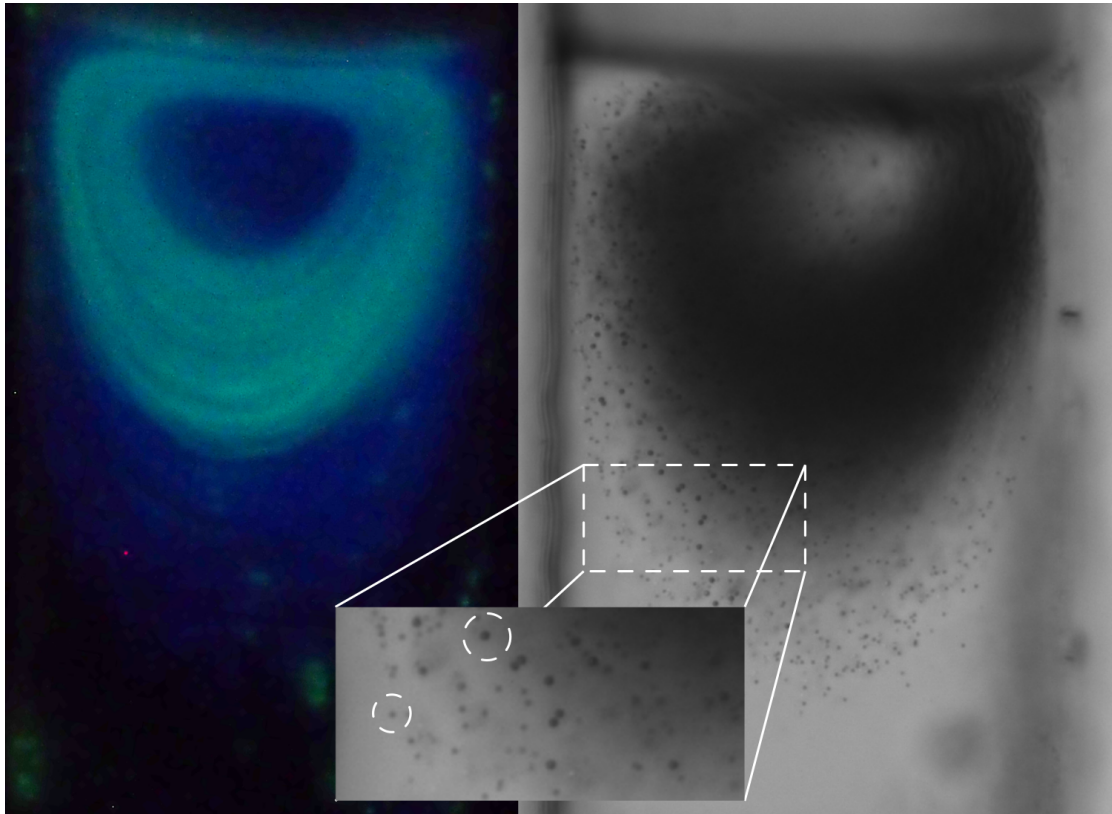


Abbildung 7.9: Messaufnahmen mit verschiedenen Teilchendurchmessern. Rechts: Ein Bereich, in dem nur kleinere Teilchen ($R_1 = 315 \text{ nm}$, $R_2 = 1002 \text{ nm}$) sichtbar sind ist erkennbar, erfordert aufgrund der schwierigen Trennbarkeit der verschiedenen Teilchendurchmesser aber einer digitalen Vergrößerung. Links: In Fluoreszenzaufnahmen mit Teilchen verschiedener Radien und Farbstoffe ($R_{\text{blau}} = 500 \text{ nm}$, $R_{\text{grün}} = 1500 \text{ nm}$) werden die jeweiligen Verarmungszonen deutlich sichtbar. Die simultane Darstellung beider Teilchenarten ist aufgrund der Inkompatibilität der Emissions- und Absorptionslinien mit gängigen Filtersätzen nur schwer möglich. Zusätzlich zu einer Langzeitbelichtung von mindestens zwei Sekunden ist eine digitale Korrektur der Farbkurven nötig. Beide Aufnahmen wurden von Butzhammer und Zapf im Rahmen ihrer Masterarbeiten aufgenommen.

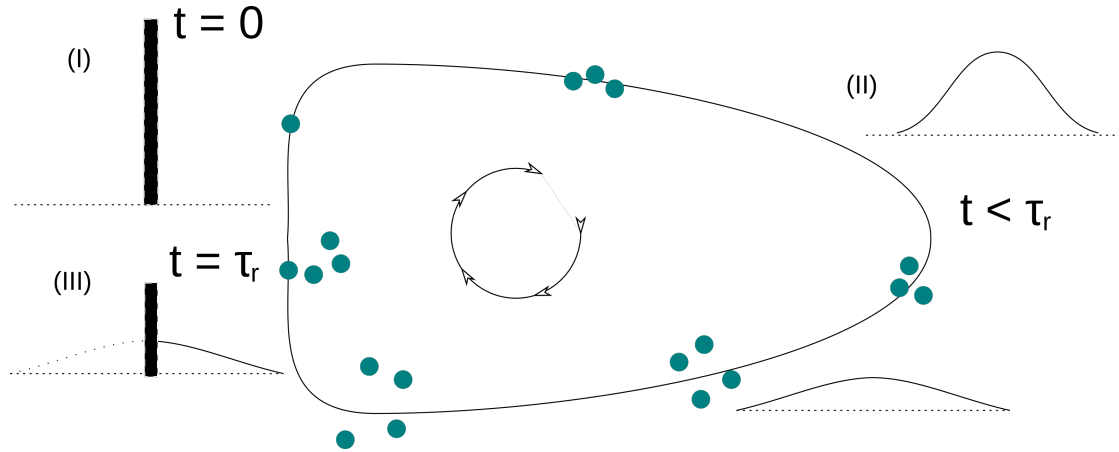


Abbildung 7.10: Ratscheneffekt durch Teilchendiffusion. Die Verteilung von Teilchen auf der kritischen Trajektorie entspricht für $t = 0$ einer Delta-Distribution (I). Wie bei einer freien Diffusion läuft diese (vereinfachend) senkrecht zu den Stromlinien auseinander (II). Nach einem Umlauf wird dadurch, dass Teilchen von meniskusnäheren Stromlinien verdrängt werden, eine Hälfte der symmetrischen Teilchenverteilung auf den Ausgangszustand zurückgesetzt. Zur Veranschaulichung der qualitativen Diffusion sind die Teilchen auf der skizzierten Stromlinie versetzt dargestellt.

die substantielle Ableitung entlang des Pfades eines Fluidelements. Für kleine Stokes-Zahlen und Teilchenradien unter Vernachlässigung der Schwerkraft ergibt sich die vereinfachte Form mit Teilchenschwerpunktskoordinate \vec{y} [165]:

$$\vec{y} = \frac{1}{\rho + 0.5} \left[-\frac{\rho}{\text{St}} (\vec{y} - \vec{u}) + \frac{3}{2} \frac{D\vec{u}}{Dt} \right] \quad (7.11)$$

Es gilt

$$\rho = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (7.12)$$

und für die Stokes-Zahl auf einer experimentellen Längenskala von d dann

$$\text{St} = \frac{2\rho R^2}{9d^2}. \quad (7.13)$$

Eine obere Abschätzung mit experimentellen Parametern ($\rho_f = 0.86 \text{ g/cm}^3$ [167], $\rho_p = 1.04 \text{ g/cm}^3$, $R = 1 \mu\text{m}$, $d = 100 \mu\text{m}$) führt zu

$$\text{St} \approx 2 \times 10^{-5} \quad (7.14)$$

Nach Referenz [165] klingen für Stokes-Zahlen dieser Größenordnung Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Fluid und Teilchen derart schnell ab, dass sie zu vernachlässigen sind. Im Folgenden wird zudem vereinfachend angenommen, dass mit $\rho \approx 1$ die Bedingung erfüllt ist, dass die verwendeten Teilchen als punktförmige Marker betrachtet werden können.

Auch die Teilchen-Teilchen Interaktion kann bei Betrachtung von PAS vernachlässigt werden[162]. Der somit verbleibende und zu diskutierende Aspekt der Dynamik der Markerteilchen besteht in deren Diffusion, welche einen Stromlinienwechsel ermöglicht. In einer qualitativen Überlegung kann angenommen werden, dass Teilchen senkrecht zu Stromlinien einer eindimensionalen freien Diffusion unterliegen.

Das führt dazu, dass, wie in Abbildung 7.10 dargestellt, die auseinander laufende Teilchenverteilung nach einem Umlauf zur Zeit $t = \tau_r$ halbseitig auf den Ausgangszustand zurückgesetzt wird. Verursacht wird dies durch die Verdrängung derjenigen Teilchen, die sich dem Meniskus durch die Diffusion weiter als ihren halben Durchmesser nähern. Teilchen, die sich vom Meniskus diffusiv entfernen, bleiben davon unberührt. Mit weiteren Umläufen führt dieser Ratscheneffekt zu einer Gleichrichtung der Diffusion und einer Verschiebung des Schwerpunkts der Teilchenverteilung in Richtung des Vortex des Strömungsfeldes.

Dies führt wiederum zu einer Verkleinerung des Trägheitsmoments der Teilchenverteilung und somit sogar zu einer stärkeren Lokalisierung der Teilchen, da mit einer schnelleren Diffusion auch ein schnellerer Transport in Richtung Vortex einhergeht. Dennoch ist naheliegend, dass für diesen Effekt eine obere Grenze existiert und Diffusion auch dazu führen kann, dass sich Teilchen aus dem Gebiet innerhalb der kritischen Stromlinie entfernen können.

Eine einfache Abschätzung mit dem Stokes-Einstein Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (7.15)$$

und einer charakteristischen Diffusionszeit

$$\tau_R = \frac{R^2}{2D}, \quad (7.16)$$

die angibt, wie lange ein Teilchen durchschnittlich benötigt, um eine Länge entsprechend des eigenen Durchmessers durch Diffusion zurückzulegen ergibt:

$$\tau_R \frac{3\pi\eta R^3}{k_B T} = 0.16 \text{ s} \quad (7.17)$$

Dieser Wert gilt für einen typischen Teilchenradius von 315 nm bei $T = 296 \text{ K}$. Er kann gegen diejenige Zeit τ_r , die ein Teilchen für einen Umlauf auf der Stromlinie benötigt, abgeschätzt werden.

Um diese beiden Zeiten gegeneinander zu gewichten ist jedoch zu beachten, dass der Abstand zweier Stromlinien, die sich nahe am Meniskus fast berühren, am von ihm am weitesten entfernten Punkt deutlich aufgespreizt werden. Dort ist aufgrund der Kontinuitätsgleichung dann auch eine deutlich geringere Geschwindigkeit anzunehmen. Insgesamt hält sich ein Teilchen also am längsten an dem Ort auf, an dem die Stromliniendichte am geringsten ist. Eine effektive Diffusionszeit τ_{eff} ist, basierend auf dem zeitabhängigen Stromlinienabstand $s(t)$, gegeben durch

$$\tau_{\text{eff}} = \oint \left(\frac{s(0)}{s(t)} \right)^2 dt. \quad (7.18)$$

Dabei ist $s(0)$ der Abstand der Stromlinien unmittelbar am Meniskus. Anschaulich entspricht τ_{eff} dann der im Modell eines eindimensionalen *random walk* benötigten Zeit, um dieselbe Distanz zu überqueren, wie sie ein Teilchen auf der kritischen Stromlinie innerhalb eines Umlaufes senkrecht zur Stromlinie durch Diffusion zurücklegen kann. Linearisiert und unter der Bedingung von $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ für eine inkompressible Flüssigkeit gilt dann $s \propto v^{-1}$ und somit

$$\tau_{\text{eff}} = \oint \left(\frac{v(t)}{v(0)} \right)^2 dt. \quad (7.19)$$

In Abbildung 7.11 wird sichtbar, wie sich diese effektive Diffusionszeit gegenüber

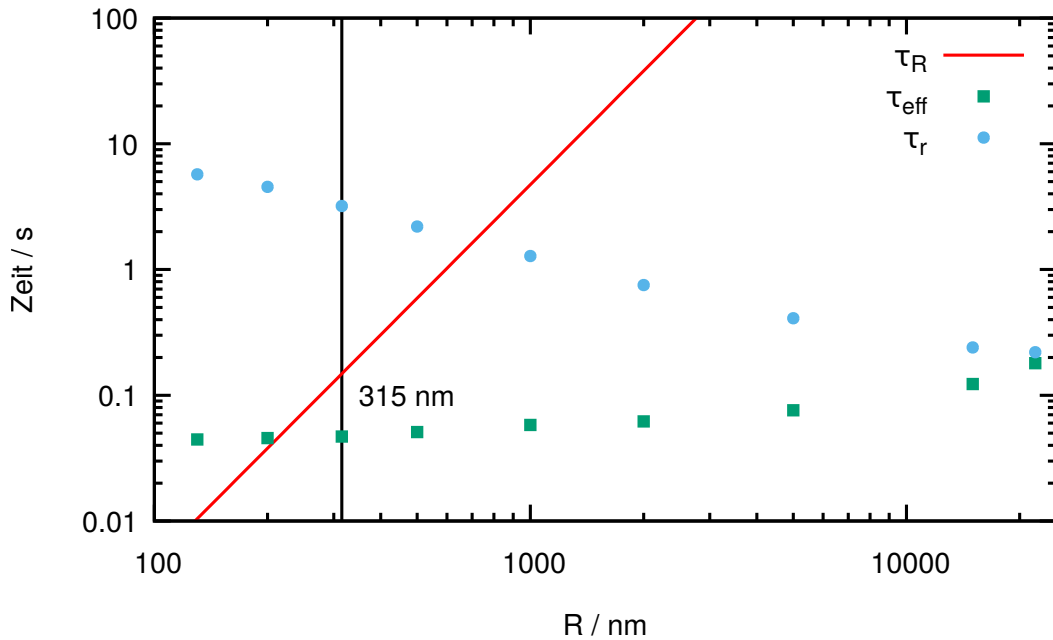


Abbildung 7.11: Vergleich zwischen Umlaufzeit, effektiver Umlaufzeit und Diffusionszeit. Die x-Achse kann auch als kürzester Stromlinienabstand zum Meniskus interpretiert werden. Für kleine Teilchendurchmesser ist die Diffusionszeit kleiner als die effektive Diffusionszeit aus Gleichung 7.19 und ein Verlassen der kritischen Stromlinie ist möglich. Für Teilchen mit einem Radius von mehr als 500 nm ist dies dagegen nicht denkbar. Umlaufzeit und effektive Diffusionszeit weichen für kleinere Teilchen zunehmend voneinander ab. Die Daten wurden aus der Simulation aus Abbildung 7.5 extrahiert. Für sehr große Teilchen sind die angegebenen Werte nur hypothetisch, da dann aufgrund des Segré-Silberberg-Effektes und der Maxey-Riley Gleichung starke Abweichungen zwischen Teilchentrajektorien und Stromlinien zu erwarten sind.

der tatsächlichen Umlaufzeit und der Diffusionszeit aus Gleichung 7.17 verhält. Mit steigendem Teilchendurchmesser wird das Verlassen der kritischen Stromlinie, deren Abstand vom Meniskus dem angegebenen Teilchenradius entspricht, zunehmend erschwert. Im Bereich sehr kleiner Radien von $R < 200$ nm ist zu erwarten, dass Teilchen regelmäßig die kritische Stromlinie nach außen in den verarmten Bereich verlassen können. Die

verwendeten Daten für die Geschwindigkeiten und Umlaufzeiten wurden der Simulation aus Abbildung 7.5 entnommen. Es ist anzumerken, dass für Radien größer als 1000 nm die Approximation punktförmiger Markerteilchen nicht mehr gültig ist und zudem mit dem Segré-Silberberg Effekt zu rechnen ist. In Abbildung 7.11 sind derart große Radien

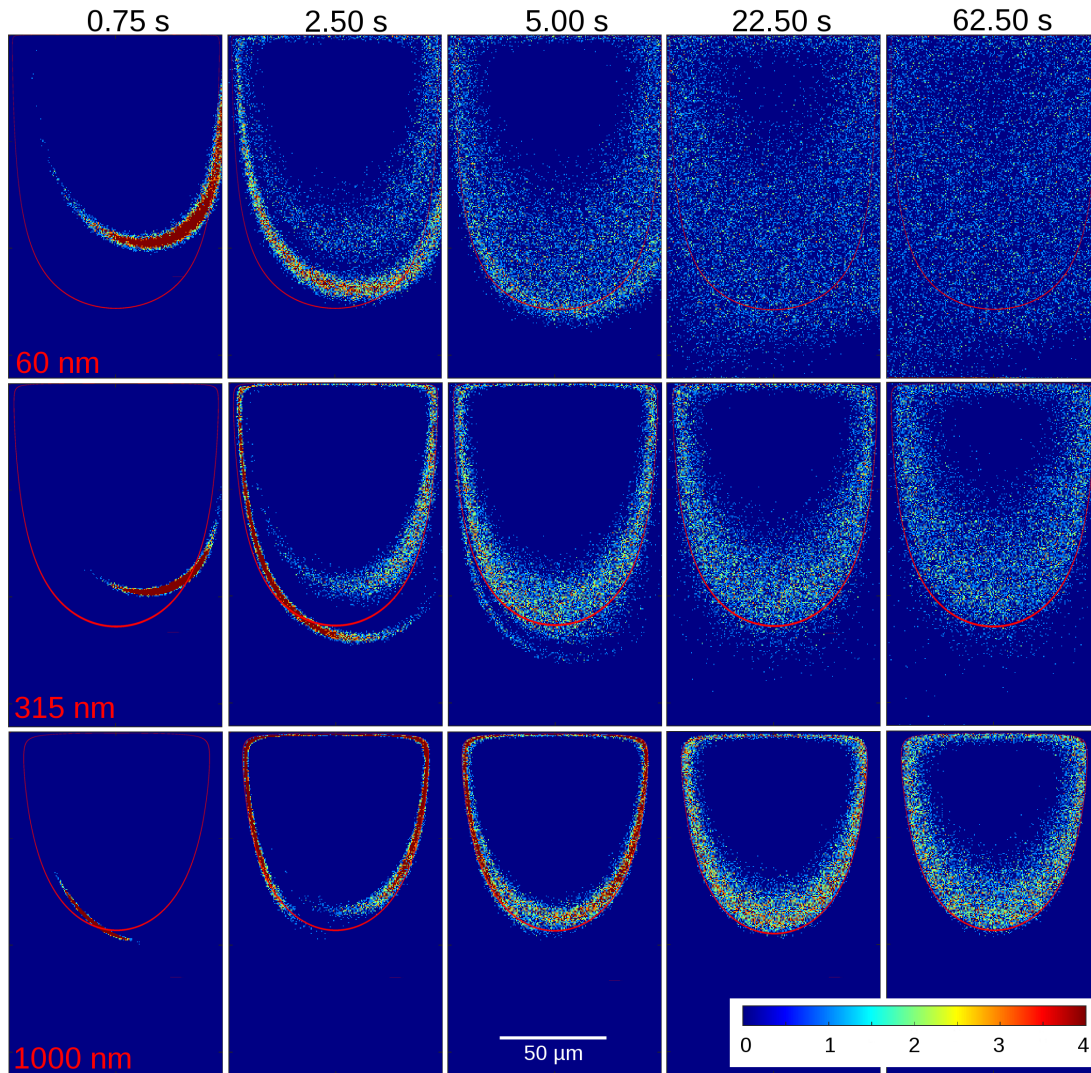


Abbildung 7.12: Langevin-Simulation diffundierender Teilchen im errechneten Strömungsfeld. $N = 1.4 \times 10^4$ Teilchen, die sich zunächst δ -förmig im Abstand eines Radius am Meniskus befinden. Die drei Reihen entsprechen Teilchen mit Radien von 60 nm, 315 nm und 1000 nm, während die Spalten unterschiedlichen Zeiten entsprechen. Für die Simulation ist die Geometrie auf $x = 100 \mu\text{m}$ und $y = 160 \mu\text{m}$ eingeschränkt. Beispielquelltext in Anhang B.4.2

inkludiert, um zu veranschaulichen, wie sich effektive und tatsächliche Umlaufzeit langsam annähern.

Gerade die in Abbildung 7.11 ersichtliche deutliche Abweichung der tatsächlichen Umlaufzeit zwischen benachbarten Stromlinien impliziert eine zusätzliche laterale Streck-

ung der Teilchenverteilung durch einen Stromlinienwechsel aufgrund von Diffusion. Zwei ursprünglich benachbarte Teilchen können im Fall kleiner Diffusionsschritte in entgegengesetzte Richtungen binnen Sekundenbruchteilen an einige Mikrometer entfernte Positionen innerhalb des Strömungsfeldes transportiert werden.

Um den Einfluss von Diffusion zu verdeutlichen kann man auf eine Langevin-Simulation eines nicht wechselwirkenden Teilchenensembles im vorher berechneten Strömungsfeld zurückgreifen. Der diffusive Anteil der Bewegung wird statistisch durch zufallsverteilte Schritte wie in Gleichung 2.74 dargelegt beige-steuert. Dieser wird für jeden Zeitschritt zur gerichteten Bewegung entlang der momentan besetzten Stromlinie addiert. Für diesen Zweck eignet sich das Runge-Kutta Verfahren vierter Ordnung. Ein geeigneter Zeitschritt lässt sich festlegen, indem man eine diffusionsfreie Bewegung eines einzelnen Teilchen über mehrere tausend Umläufe simuliert. Im hier betrachteten Strömungsfeld aus der Simulation aus Abbildung 7.5 genügt ein Zeitschritt von 1×10^{-4} s um eine scheinbare Zentrifugierung aufgrund der numerischer Auflösung auszuschließen.

Für die Teilchen gilt zudem die Randbedingung, dass ihre Position nicht näher als einen Radius an die geometrischen Grenzen rücken kann. Zum Startzeitpunkt der Simulation der in Abbildung 7.12 dargestellten Ergebnissen wird eine δ -förmige Verteilung von $N = 1.4 \times 10^4$ Teilchen im Abstand eines Radius zum Meniskus auf der Symmetrieachse des Kanals angesetzt. Die Visualisierung zeigt in einer Farbdarstellung die Anzahl von Teilchen in einem Raster, das in Flächenelemente von $(0.5 \mu\text{m})^2$ unterteilt ist. Eine dadurch mögliche Mehrfachbesetzung eines Rasterelements wird durch die im entsprechenden Experiment vorhandene z -Erstreckung der Teilchenverteilung bei endlicher Tiefenschärfe der Aufnahme gerechtfertigt.

Bezüglich der lateralen Aufweitung der Verteilung zeigen sich für alle drei dargestellten Radien ähnliche Beobachtungen. Diejenigen Teilchen, die auf eine weiter innen gelegene Stromlinie diffundieren, werden sehr schnell von den weiter außen befindlichen Teilchen weggetragen. Dieser Prozess verläuft für kleinere Teilchen aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten deutlich schneller. Besonders deutlich wird das bei einem Durchmesser von 60 nm, wo bereits nach etwa 5 s eine starke räumliche Ausbreitung der Teilchenverteilung ausgeprägt ist.

Zusätzlich bestätigen diese Simulationen auch das in Abbildung 7.11 dargestellte Modell bezüglich des Zusammenhangs zwischen Diffusion und der Entstehung von Verarmungszonen. Nach etwa einer Minute ist für die kleinsten Teilchen mit einem Radius von 60 nm bereits eine annähernd homogene Verteilung innerhalb des Kanals erreicht. Die verbleibende Verarmung im rechten unteren Kanalabschnitt ist vor allem durch die aus der Simulation hervorgegangene Sekundärrolle unterhalb der primären Konvektionsrolle am Meniskus zu erklären. Um in diesen Bereich zu gelangen, müssten Teilchen entgegen einer gerichteten Strömung diffundieren. Auf einer längeren Zeitskala würde dieser Bereich ebenfalls anteilig von Teilchen besetzt werden.

Beim größten simulierten Teilchenradius von $1 \mu\text{m}$ ist die Abgrenzung zwischen Verarmung und Teilchenbesetzung derart scharf, wie sie im Experiment zu beobachten ist. Hier ist die effektive Diffusionszeit eines Teilchens weitaus größer als die Umlaufzeit auf der kritischen Stromlinie. Weniger scharf, aber trotzdem ersichtlich, ist die Grenze zur Verarmungszone bei der Simulation des experimentellen Radius von 315 nm. Dabei ist

für eine geringe Anzahl an Teilchen ein Aufenthalt innerhalb der Verarmungszone, und somit außerhalb der kritischen Stromlinie sichtbar. Diese kleinere Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment hat keine hier eindeutig zu benennende Ursache. Auf Seiten der Modellbildung kann die Annahme perfekter punktförmiger Markerteilchen hier zu Abweichungen führen. Aber auch die Abschätzung des qualitativen und quantitativen Geschwindigkeitsverlaufes am Meniskus kann dazu beitragen. Insbesondere eine als zu klein angenommene maximale Geschwindigkeit v_{\max} am Meniskus führt dazu, dass die Diffusion gegenüber dem Ratscheneffekt am Meniskus prominenter wird.

Die in Abbildung 7.12 sichtbare Verarmung innerhalb der Konvektionsrollen steht wohl in keinem Zusammenhang mit dem in Abbildung 7.9 sichtbaren Effekt. Sie ist vielmehr damit zu begründen, dass die inneren Bereiche aufgrund der geringen Diffusion der ursprünglich δ -förmigen Teilchenverteilung erst nach längerer Zeit besetzt werden. Eine Verarmung, wie sie in den Fluoreszenzaufnahmen dort sichtbar wird, entsteht dagegen auch bei anfänglich homogener Verteilung. Ausschließen lässt sich dabei zunächst eine Zentrifugierung aufgrund von Massenträgheit. Diese ist im Prinzip in der Langevin-Simulation enthalten (siehe auskommentierter Quelltext im Anhang B.4.2). Testläufe führten aber nicht zu einem gegenüber der Diffusion sichtbaren Effekt im Rahmen der experimentellen Parameter. Selbst bei der maximal auftretenden Geschwindigkeiten sind Krümmungsradien von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ nötig, um radiale Geschwindigkeiten von $0.1\text{ }\mu\text{m/s}$ zu erreichen.

In der Simulation kann eine sichtbare Zentrifugierung durch eine willkürliche Erhöhung der Dichte ρ des Teilchenmaterials um vier bis fünf Größenordnungen erreicht werden, entbehrt dann aber jedem physikalischen Bezug. Auch in einem von Zapf durchgeführten Experiment, bei dem die Markerteilchen aus Polystyrol durch Goldteilchen ersetzt wurden, war kein Indiz dafür ersichtlich, dass die Verarmung im Vortex im Falle dichter Teilchen stärker auftritt. Zudem spricht allein die Tatsache, dass diese nicht reproduzierbar in allen Experimenten auftritt dafür, dass die Ursache anderweitig zu suchen ist.

7.4 Ausblick auf Simulationen komplexerer Strömungen

Viele experimentelle Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Komplexität des Strömungsfelds auch innerhalb des Kanalarms in der z -Dimension regelmäßig größer ist, als in den vereinfachten Simulationen angenommen wurde. Aufgrund der mangelnden Information über die dreidimensionale Gestalt der Strömung ist auch eine simulierte Nachbildung nur schwierig zu realisieren.

Zum einen fehlt jegliche Information über die Geschwindigkeitsverteilung am Meniskus in z -Richtung, und ist mit den momentan vorhandenen experimentellen Methoden nicht auflösbar. Zum anderen ist auch die Krümmung des Meniskus im dreidimensionalen Fall nicht mehr ohne Weiteres zu vernachlässigen. Es ist eine sinnvolle Annahme, dass in jeder xy -Schnittebene im Kanalararm qualitativ ein wie in Abbildung 7.5 dargestelltes Strömungsfeld vorliegt. Durch die Meniskuskrümmung folgt dann aber, dass die absolute Position einer kritischen Stromlinie y_c abhängig von der z -Koordinate wird, und damit jeweils gegenüber denjenigen kritischen Stromlinien, die tiefer und höher gelegen sind,

verschoben ist. Insgesamt führt das dann zu einer versetzten Schichtung qualitativ ähnlicher 2D-Strömungsfelder. Diese Veranschaulichung bietet bereits einen weiteren Mechanismus zum Stromlinienwechsel durch z -Diffusion an.

Um einen Ausblick auf mögliche Ansätze zum noch tieferen Verständnis von PAS in evaporationsinduzierten Strömungen in Mikrokanälen zu geben, werden in diesem Abschnitt Simulationen komplexerer Strömungsfelder diskutiert. Im Vergleich zum vorherigen Abschnitt handelt es sich dabei um eine dreidimensionale Simulation der Navier-Stokes-Gleichung. Zur Vereinfachung wurde der Kanal dabei aus Symmetriegründen auf eine Höhe von $h = 100 \mu\text{m}$ festgesetzt. Zudem wird ein sphärisch gekrümmter Meniskus angenommen. Die aus Gleichung 7.5 bekannte Randbedingung für das Geschwindigkeitsfeld am Meniskus wird in z -Richtung analog angesetzt und es gilt dort somit

$$v_x(x, z) = v_{\max} x (w - x) z (h - z) \frac{16}{wh}, \quad (7.20)$$

$$v_y(x, z) = 0, \quad (7.21)$$

$$v_z(x, z) = 0. \quad (7.22)$$

Zusätzlich können im daraus berechneten Strömungsfeld Langevin-Simulationen wie im vorherigen Abschnitt durchgeführt indem zunächst eine Schnittebene³ extrahiert wird.

In Abbildung 7.13 wird eine mögliche Erkenntnis aus diesen Untersuchungen veranschaulicht. Bezüglich der errechneten Strömungsfelder fallen zwei Merkmale auf. In xy -Ebenen, die höher oder tiefer als der Scheitel des Meniskus liegen, verlaufen die Stromlinien in dessen Nähe nicht planar, sondern krümmen sich in Richtung der Scheitelebene (oben), also der xy -Ebene in der der Scheitel des Meniskus liegt. Betrachtet man ausgehend vom Vortex in der Scheitelebene diejenigen Stromlinien, die an der gleichen xy -, aber anderer z -Koordinate starten, erkennt man die weiter oben bereits beschriebene Auffächerung (links unten). In der Mitte des Vortex ergibt die Simulation zudem keine in der Scheitelebene geschlossenen Stromlinien. Das wird insbesondere daran ersichtlich, dass bei Betrachtung einer Langevin-Simulation mit homogener Anfangsverteilung der Teilchen (rechts unten) eine mittige Verarmung zu erkennen ist. Da in dieser Simulation innerhalb der Schnittebene die z -Komponente vernachlässigt wird, führt das dazu, dass aufgrund der nicht geschlossenen Stromlinien ein Nettotransport dort befindlicher Teilchen nach außen zu beobachten ist.

Bei diesen Beobachtungen handelt es sich jedoch nur um Indizien. Gerade die nicht präzise Wiedergabe von Stromlinien nahe am Vortex ist auf numerische Restfehler bei der Simulation zurückzuführen. Die Instabilität ist jedoch ein Hinweis auf eine komplexere Gestalt des dreidimensionalen Strömungsfeldes und legt den Schluss nahe, dass die Ursache für die teilweise beobachtete Verarmung am Vortex dort zu suchen ist. Da die Gestalt des Strömungsfeldes dann auch sehr empfindlich von äußeren Einflüssen (z.B. verunreinigte Kanäle, äußere Druckgradienten zwischen den verwendeten Spritzen) abhängen kann, erklärt dies, warum ein derartiger Effekt nicht in jeder Messung auftritt. Ein Einfluss der Teilchenkonzentration ist ebenfalls nicht grundsätzlich auszuschließen, kann aber nur in eine Simulation integriert werden, wenn diese miteinander und mit dem Strömungsfeld als

³Durchgeführt mit *paraview*

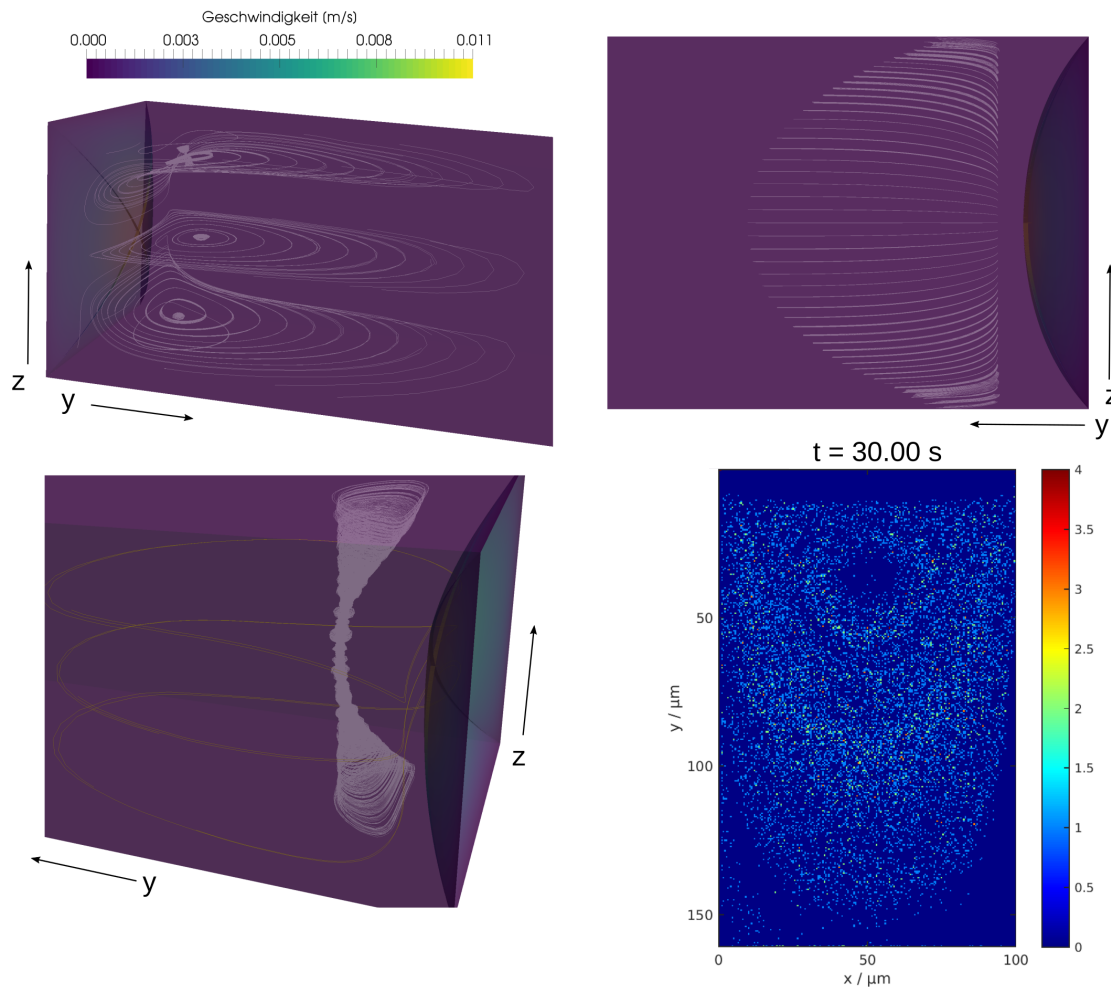


Abbildung 7.13: Dreidimensionale Simulationen in Mikrokanälen. Außerhalb der Scheitelebene verlaufen Stromlinien nahe am Meniskus nicht planar, sondern krümmen sich zu diesem hin (oben). Im Zentrum des Vortex finden sich nur instabile, nicht geschlossene Stromlinien. Entlang der z -Richtung fächern die Stromlinien auf (links unten). Eine Langevin-Simulation mit $N = 1.4 \times 10^4$ homogen verteilten Teilchen in der Scheitelebene zeigt einen Transport von Teilchen aus dem Vortexzentrum, der wohl auf die dortige Instabilität der Lösung zurückzuführen ist (rechts unten). Diese Simulationen dienen nur als Anhaltspunkt, da die dreidimensionale Struktur der Strömungsgeschwindigkeit am Meniskus derzeit nicht ermittelt werden kann.

wechselwirkend angenommen werden. Zudem muss bei hohen Teilchenkonzentrationen auch beachtet werden, dass das Strömungsfeld durch diese beeinflusst werden kann.

Fazit Trotz zahlreicher Vereinfachungen konnten zentrale experimentelle Ergebnisse hier über numerische Simulationen mit einem anschaulichen Modell verknüpft werden. Dass die geometrische Verdrängung kleiner Teilchen von Stromlinien, die sich Grenzflächen auf weniger als einen Teilchenradius nähern, ein plausibler Mechanismus ist, kann als bestätigt angesehen werden. Die abstrahierte Betrachtung eines möglichst vereinfachten Falles im zweidimensionalen Schnitt hat sich als sehr nützlich erwiesen, um grundlegenden Einflüsse zu verstehen. Zudem ist damit ein Fundament gelegt, um komplexere Untersuchungen anzugehen. Sicherlich ist die genaue Entstehung der Marangoni-Konvektion an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft dabei die primäre Priorität bei der Erweiterung der Simulationen.

Ergebnisse aus den Simulationen, die sogar über die bisherigen experimentellen Beobachtungen hinausgehen, betreffen den Einfluss der Teilchendiffusion auf deren Akkumulation und Verarmung. Über die Betrachtung der innerhalb eines Umlaufs zur Verfügung stehenden effektiven Diffusionszeit ist eine universelle Abschätzung darüber möglich, welche Teilchendurchmesser in einem Strömungsfeld noch innerhalb einer Akkumulationszone einzufangen sind. Dieses Wissen kann zukünftig bei der Wahl geometrischer Maße von Mikrokanälen als Kriterium hinzugezogen werden. Die effektive Diffusionszeit kann dabei, wie dargestellt, über die Auswertung einfach gehaltener Simulationen abgeglichen werden.

Teilchenfreie Gebiete innerhalb des Vortex sind interessante Beobachtungen, deren Entstehung bisher aber nicht verstanden ist. Alle bisherigen Erkenntnisse deuten darauf hin, dass überlagerte, dreidimensionale Strömungsstrukturen maßgeblich zu diesem Effekt beitragen. Hinsichtlich möglicher Anwendungen ist dieser Effekt zudem von weitaus geringerer Bedeutung.

Denkbar ist bezüglich der Anwendbarkeit grundsätzlich ein Filtrationsmechanismus innerhalb eines *lab on a chip*. Wenn es gelingt, den Dampfdruck im Kanalarm präzise mechanisch zu steuern, kann angedacht werden, Teilchen einer gewünschten Größe in einem externen Strömungsfeld an einer T-förmigen Abzweigung kontrolliert auszusortieren. Bemühungen in diese Richtung sind bisher jedoch noch nicht über die bloße Ideenphase hinaus fortgeschritten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung Inhalt dieser Arbeit sind Untersuchungen verschiedenartiger Prozesse, die direkt oder indirekt im Zusammenhang mit Temperaturgradienten stehen. Der Fokus liegt dabei auf radialen Temperaturfeldern um punktförmige Heizquellen. Die experimentelle Erzeugung derartiger Felder wurde dabei mittels der photothermischen Absorption von Goldnanopartikeln realisiert. Bezüglich der Untersuchungsmethoden wurde hinsichtlich aller experimenteller Aspekte vor allem auf lichtmikroskopische Untersuchungen verschiedener Techniken zurückgegriffen. Dabei wurden die kolloidalen Goldpartikel auch als optisch auflösbare Markerteilchen verwendet. Einzelne Messungen wurden mit weiteren optischen Aufbauten durchgeführt. Ergänzend zu den rein experimentellen Ergebnissen wurde primär auf Finite-Elemente-Simulationen zurückgegriffen. Weiterhin wurden numerische Lösungen von Differentialgleichungen und Langevin-Simulationen erarbeitet. Ein Unterkapitel dieser Arbeit umfasst zudem eine analytische Diskussion der erweiterten Diffusionsgleichung.

Ein zentraler Ausgangspunkt für diese Abhandlung ist dabei die Dissertation von Schwaiger[88] und die darin thematisierte, thermophoretische Netzwerkverschiebung von hochverschlaufem Polystyrol in Toluol. Auf dieser Entdeckung aufbauend wurde die erweiterte Diffusionsgleichung verwendet, um den zeitlichen Verlauf dieser Verschiebung zu charakterisieren. Da es sich nicht um eine exakt gültige Lösung, sondern eine genäherte Abstraktion handelt, wurde ein erfolgreicher Abgleich mit der numerischen Simulation von Diffusion und Thermodiffusion in Näherung sphärischer Geometrie durchgeführt. Somit wurde demonstriert, dass die präsentierte formale Abhängigkeit in guter Näherung zur Beschreibung der Zeitentwicklung angesetzt werden kann. Eine zentrale Folgerung dieses Ergebnisses ist es, dass, abweichend von der bisherigen Überzeugung, nicht die endliche Küvette, sondern eine nicht hinreichende Messzeit dafür verantwortlich ist, dass sich für Teilchen im Abstand von etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ zur Heizquelle nicht die Amplitude der Gleichgewichtsverschiebung einstellt. Im Hinblick auf das reale Experiment wurden zudem Finite-Elemente-Simulationen der realen Temperaturfelder durchgeführt, um eine Erwartung bezüglich möglicher Abweichungen zu formulieren.

Für Polystyrol in Toluol wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Diese bestätigten zum einen die bereits von Schwaiger vorgelegten Ergebnisse, und zum anderen die prinzipielle Anwendbarkeit der vorher erarbeiteten analytischen Näherungslösung. Gleichsam geht aus diesen Messreihen deutlich hervor, dass die fehlende Information über die absorbierte Laserleistung dazu führt, dass zu viele freie Parameter für eine sichere quantitative Ermittlung von Transportkoeffizienten verbleiben.

Mit Verringerung der Konzentration wurde demonstriert, wie thermophoretische Netzwerkverschiebung aufgrund der Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten der Lösung

zunächst zunehmend stärker auftritt, dann aber verschwindet, wenn die Maschendichte des Netzwerkes derart abgenommen hat, dass die Beweglichkeit der Kolloide innerhalb der Schlaufen sichtbar wird. Für diesen Fall konnte gezeigt werden, dass sich der Teilchendiffusionskoeffizient im radialen Temperaturfeld zeitlich erhöht, und nach Abschalten wieder reversibel verringert. Zurückgeführt wurde diese Mobilitätssteigerung auf die zunehmende Konzentrationsverminderung zum Temperaturmaximum hin. Mögliche Einflüsse der charakteristischen Entschlaufungszeit des transienten Netzwerkes konnten dabei weder bewiesen noch ausgeschlossen werden.

Hinsichtlich des Einflusses der Kettenlänge wurde demonstriert, dass für hochkonzentrierte Lösungen eine Netzwerkverschiebung geringer Amplitude erkennbar ist, aber durch einen nicht näher identifizierten, thermischen Effekt überlagert wird. Diesbezüglich konnte keine endgültige Antwort ermittelt werden, auch wenn die Beobachtungen vorwiegend auf einen thermischen Linseneffekt hindeuten.

Im Kontrast zum System Polystyrol in Toluol, bei dem durch die Laserheizung eine lokale Mobilisierung von Netzwerk und eingebetteten Teilchen erzeugt wird, wurde das phasenseparierende System PNIPAM/Wasser betrachtet. Durch den unteren kritischen Mischungspunkt bei etwa 32 °C, der sich in einem Kollaps und einer damit verbundenen Dehydratation der Polymerketten äußert, wird hier eine Mobilitätsverminderung erzeugt. In niedrig konzentrierter Lösung kurzkettiger Moleküle wurde qualitativ analysiert, wie sich die lokale Entmischung räumlich um die Punktheizquelle ausbreitet. Mittels der PIV-Methode wurde zudem ermittelt, dass innerhalb des lokalen Zweiphasengebiets eine Konvektion in Richtung Heizkolloid sichtbar wird.

Für höhere Konzentrationen konnte ein solcher Effekt nicht beobachtet werden, und eine Konvektion zeigte sich statt dessen im homogen gemischten Außenbereich, in dem die Temperatur unterhalb der Phasenübergangstemperatur liegt. An Polymerlösungen von etwa 9 % Massenanteil wurde das zeit- und leistungsabhängige Wachstum des Zweiphasengebiets untersucht und charakterisiert. Zudem wurde diskutiert, inwieweit die Grenze des Zweiphasengebiets genutzt werden kann, um die durch das Kolloid absorbierte Laserleistung zu bestimmen.

Mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen wurde zudem demonstriert, dass sich vor der makroskopischen Entmischung und Immobilisierung im Zweiphasengebiet zunächst eine radiale Abstoßung der Kolloide zeigt. Auf diese folgt eine Anziehung zur Heizquelle hin, die desto später einsetzt, je weiter die Kolloide von der Heizquelle entfernt sind. Es ereignet sich also auch während der Kontraktion des Netzwerkes aufgrund der Entmischungsdynamik eine thermophoretische Netzwerkverschiebung. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen dieser Effekte konnten sie experimentell voneinander getrennt werden.

Ein direkter Vergleich zum System Polystyrol und Toluol konnte dann durch die Erhöhung der Kettenlänge bei gleichbleibender Konzentration erreicht werden. Somit wurde in einem zweiten System eine thermophoretische Netzwerkverschiebung sichtbar gemacht, die jedoch im Temperaturbereich oberhalb von 32 °C von einer Netzwerkkontraktion überlagert wird. Besonders deutlich wird dies in einem schmalen räumlichen Bereich, in dem die Amplituden beider Effekte in etwa identisch sind, und auf die Verschiebung nach außen eine Kontraktion folgt, die diese vollständig aufhebt. Dieser Effekt konnte durch Erhöhung der Umgebungstemperatur zusätzlich verlangsamt, und seine räum-

liche Ausbreitung vergrößert werden. Es zeigte sich dabei eine Analogie zum vorher in Hochgeschwindigkeitsaufnahmen bereits beobachteten Effekt. Somit konnte darauf geschlossen werden, dass die Kettenlänge der Polymere hier die Dynamik von Kontraktion und Expansion durch Verschiebung um mehrere Größenordnungen verlangsamt.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde ohne Verwendung von Punktheizquellen betrachtet, wie einzig durch Gradienten von Temperatur und Komposition in einem Mikrokanal eine Selbstordnung von kolloidaler Materie erzeugt werden kann. Messergebnisse mehrerer betreuter Master- und Bachelorstudenten wurden dabei als Grundlage für zahlreiche Simulationen genutzt. Bei den Messungen selbst handelt es sich um mikroskopische Beobachtungen von polymerischer Markerteilchen in einer massensymmetrischen Lösung von Ethanol und Wasser an einem Meniskus zur Gasphase in Mikrokanälen unterschiedlicher Geometrien. Beobachtet wurden dabei stabile konvektive Zustände in Form von einer oder zwei Rollen, an denen sich Teilchenverarmungszonen ausbildeten. In einer Modellüberlegung wurde eine kritische Stromlinie identifiziert, die die Bereiche von Teilchenansammlung und -verarmung voneinander trennt. Sie entspricht dabei derjenigen Stromlinie, auf der ein Markerteilchen eines gegebenen Radius gerade noch nicht die Oberfläche des Meniskus berührt. Eine weitere Annäherung würde eine nicht mögliche Durchdringung der Oberfläche durch das Teilchen bedeuten, und somit zu einer Verdrängung auf eine weiter innen gelegene Stromlinie führen.

Durch mehrere zweidimensionale Finite-Elemente-Simulationen der Navier-Stokes-Gleichung in einer dem Experiment sehr ähnlichen, aber vereinfachten Geometrie konnte diese kritische Stromlinie ermittelt werden. Dabei zeigten sich trotz der Vereinfachungen eines Meniskus ohne Krümmung und eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils hervorragende Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen.

Darauf aufbauend wurden mit dem berechneten Strömungsfeld Langevin-Simulationen mit überlagerter Diffusion der Markerteilchen durchgeführt. Es zeigte sich, dass für Teilchen hinreichenden Durchmessers keine Möglichkeit gegeben ist, dem Vortex am Meniskus durch diffusive Bewegung zu entkommen. Mittels der Abschätzung einer effektiven Umlaufzeit, bei der die räumlich variierenden Stromlinienabstände gewichtet wurden, konnte eine Abschätzung darüber getroffen werden, für welche Teilchenradii eine Lokalisierung im Wirbel noch gegeben ist.

Vertiefend wurden zudem ergänzende Simulationen gezeigt, die asymmetrische Strömungsprofile, gekrümmte Meniski, und die dreidimensionale Erweiterung der bisherigen Simulationen thematisieren. Anhand dieser wurde diskutiert, inwieweit die Näherungen sinnvoll und verwendbar sind, und in welchem Zusammenhang die genutzten Vereinfachungen Abweichungen von experimentellen Ergebnissen verursachen können.

Ausblick Eine Fortführung der hier vorgestellten Untersuchungen ist in viele Richtungen möglich. An dieser Stelle sollen lediglich einige Möglichkeiten skizziert werden. Ein detaillierter Ausblick mit einigen konkreten Vorschlägen findet sich in Anhang A.

- Eine Verbesserung des Versuchsaufbaus ist für eine Fortführung der Untersuchungen zwingend nötig. Durch einen geeigneten Ansatz muss eine Möglichkeit gefunden werden, die absorbierte Laserleistung möglichst genau zu bestimmen. Zudem muss

durch die Konstruktion einer angepassten Küvette das Problem der Lösungsmittelverdunstung gelöst werden.

- Die Erweiterung des Aufbaus durch einen Infrarotlaser, der als optische Pinzette dienen kann, schafft die Möglichkeit, die auf ein Markerteilchen wirkenden Kräfte zeitaufgelöst zu messen, und somit die Konkurrenz von Phasendynamik und thermophoretischer Verschiebung noch genauer zu untersuchen.
- Sehr wichtig für die Vervollständigung des Bildes der thermophoretischen Verschiebung ist die Untersuchung eines verschlachten Polymernetzwerkes mit negativem Soret-Koeffizienten.
- Die Untersuchung von Biopolymernetzwerken, wie DNA oder Aktin, kann interessante Rückschlüsse auf das Verhalten von komplexen Organismen in Temperaturgradienten ermöglichen.

Anhang

A Erweiterter Ausblick

In vielerlei Hinsicht ist zunächst eine fundamentale Verbesserung des Versuchsaufbaus sinnvoll.

- Eine genauere Bestimmbarkeit der absorbierten Laserleistung ist zwingend nötig, um quantitativ besser verwertbare Auswertungen sowohl für Verschiebungsfelder als auch für Dynamiken im Rahmen eines Phasenübergangs zu ermöglichen. Das Unternehmen *πShaper*¹ bietet Optiken zur räumlichen Manipulation fokussierter Laserstrahlen an. Durch die Transformation eines gaußförmigen Profils in ein näherungsweise ebenes Profil wäre es möglich, die absorbierte Laserleistung sehr gut über das Verhältnis aus Kolloid- und Strahlfläche zu berechnen.
- Präparative Probleme in Form von Verdampfung und daraus folgender Drift erschweren die Auswertung und verkürzen die mögliche Messzeit an einer Probe. Eine modifizierte Küvette kann dabei Abhilfe schaffen. Durch eine kreisförmige anstatt einer rechteckigen Grundfläche kann die Symmetrie erhöht werden. Ein größeres Probenvolumen und breitete Kontaktflächen zwischen Boden und Deckel der Klappküvette erleichtern die Versiegelung. Maßgefertigte Küvetten dieser Art werden von *Hellma* angeboten, erfordern aber eine Mindestabnahme von 3 Exemplaren bei einem Einzelpreis in der Größenordnung von 1000 €.
- Objektive mit erhöhter Vergrößerung und numerischen Apertur verbessern die mögliche Genauigkeit der Positionsbestimmung von Nanopartikeln. In Kombination mit einer angepassten Küvette ist ein Objektiv mit 100x Vergrößerung und einem Arbeitsabstand von 3.4 mm denkbar (z.B. *Olympus LMPLFLN100x*).
- Eine leistungsfähigere CCD- oder sCMOS-Kamera kann dazu beitragen, Details besser aufzulösen.

Abgesehen von der Verbesserung des Momentanzustands des Aufbaus steckt viel Potential in möglichen Erweiterungen.

- Eine essentielle Erweiterung kann durch die Anschaffung eines Infrarotlasers erlangt werden. Damit kann eine optische Pinzette realisiert werden, mit der die auf ausgewählte Teilchen wirkende Kraft gemessen werden kann.
- Durch ein so genanntes Doppelmikroskop können die Beobachtungsebene des Mikroskops und die Fokusebene des Lasers entkoppelt werden. Damit wird zumindest eine teilweise dreidimensionale Rasterung der Probe ermöglicht.

¹<http://www.pishaper.com/focalpish.php>

Weiterhin besteht durch einen solchen Aufbau mit beidseitigen an der Probe angebrachten Objektiven die Möglichkeit, das transmittierte Laserlicht zu bündeln und somit die absorbierte Laserleistung abzugleichen (Dazu wären jedoch auch sensitivere Leistungsmessgeräte als bisher vorhanden nötig).

- Bei dem verwendeten Mikroskop *Olympus IX71* besteht grundsätzlich die Möglichkeit, durch den Zukauf von weiterem Zubehör die Durchführung von Fluoreszenzmikroskopie direkt zu ermöglichen. Damit können Fluoreszenzaufnahmen unter Verwendung von lasergeheizten punktförmigen Heizquellen durchgeführt werden.

Bezüglich zukünftiger Forschung soll hier zwischen Ideen unterschieden werden, die nur auf dem Papier existieren, und denjenigen, die im Rahmen dieser Dissertation bereits angeschnitten wurden. Zu den Letzteren findet in den nächsten Unterkapiteln dieses Anhangs ein Abriss der bisher gewonnenen Erkenntnisse. Die Arbeit wurde bisher nicht zu einem Punkt fortgeführt, der eine Integration in den Hauptteil dieser Abhandlung rechtfertigt. Konkret sind dabei mehrere Ansätze zu nennen.

Thermodiffusion in ternären Systemen ist seit der Initiierung des DCMIX-Projektes in vielen Gruppen im Fokus aktueller Bemühungen. Untersucht werden kann sowohl eine mögliche Netzwerkverschiebung, aber auch das Phasenverhalten unter radialen Temperaturfeldern.

- Bezüglich der Untersuchung der Netzwerkverschiebung bietet sich an, das System Polystyrol und Toluol um eine weitere Komponente zu erweitern. Als zusätzliches Lösungsmittel sind Cyclohexan oder Ethylacetat denkbar. Ob ternäre Effekte, wie die Kreuzdiffusion über Markerteilchen, zu visualisieren sind, ist völlig offen. Weitaus vielversprechender könnte diesbezüglich die Zugabe eines weiteren Polymers, z.B. PMMA sein. Dies bedarf jedoch der Neukonzipierung des Präparationsverfahrens, da sich bei Verdampfen des Lösungsmittels Toluol eine Entmischung des ineinander unlöslichen binären Polymersystems einstellt.
- Bezüglich des Phasenverhaltens sind drei Richtungen von möglichem Interesse, da sie auch im Bereich der Thermodiffusion kaum untersucht sind. Kosolventensysteme sind dadurch charakterisiert, dass eine Komponente (z.B. PMMA) nicht in einem von zwei Lösungsmitteln (z.B. Wasser oder Ethanol) lösbar ist, wohl aber in einer Mischung dieser Stoffe. In Kononsolventensystemen zeigt sich dagegen eine Löslichkeit in den Einzelsubstanzen (z.B. PNIPAM in DMSO oder Wasser), nicht aber in einer Mischung der beiden Lösungsmittel.

Ein komplexer ternärer Phasenübergang ist im System PNIPAM, 2,6-Lutidin und Wasser zu erwarten. Beide Einzelsubstanzen zeigen einen unteren kritischen Mischungspunkt in Wasser und sind ineinander löslich. In ternärer Lösung ist eine solche Mischungslücke ebenfalls zu beobachten, in der Literatur aber bisher völlig unbeachtet verblieben.

Ideen für weitere Ansatzpunkte umfassen:

- Die Untersuchung von thermophoretischer Netzwerkverschiebung in biologischen Makromolekülen (z.B. DNA) ist aufgrund des großen wissenschaftlichen Interesses denkbar. Diese Makromoleküle sind kommerziell in vielen Kettenlängen verfügbar.
- Für das System PNIPAM in Wasser ist es sinnvoll, durch eine Photoreaktion vernetzte Ketten dieses Polymers zu betrachten und mit den Ergebnissen der nicht vernetzten Lösungen zu vergleichen.
- Prinzipiell ist auch der Fall einer thermophilen Netzwerkverschiebung denkbar. Polymerlösungen, bei denen die Makromoleküle einen negativen Soret-Koeffizienten aufweisen, sind jedoch sehr selten. Bekannte Beispiele, wie Pullulan in Wasser, sind in der nötigen Kettenlänge und Konzentration nicht kommerziell zu erwerben. Zudem ist nicht bekannt, ob der Soret-Koeffizient dieses Polymers in verschlauften Lösungen weiterhin ein negatives Vorzeichen behält.
- Letztendlich wäre auch eine Kombination mehrerer in dieser Arbeit vorgestellter Untersuchungen denkbar. Langkettige Copolymere aus PNIPAM und Polystyrol können in unterschiedlichen Verhältnissen und Lösungsmitteln untersucht werden. Weiterhin eine Verknüpfung der beiden untersuchten Polymerlösungen mit der eingeschränkten Geometrie eines Mikrokanals durchführbar. PNIPAM ist in einer Mischung aus Ethanol und Wasser löslich und zeigt dabei ein Phasenverhalten, das von der Konzentration des Alkohols und der Temperatur abhängt. Am Meniskus zwischen Gasphase und Flüssigkeit kann gegebenenfalls durch eine lokale Entmischung ein Rückschluss auf die absoluten Veränderungen von Temperatur und die Komposition an diesem gezogen werden.

Die folgenden Kapitel beinhalten einige erste Ergebnisse und Messdaten, werden aber nur oberflächlich vorgestellt, da sie bisher weder analysiert noch diskutiert wurden und weitere Experimente dafür zwingend nötig wären. Sie sollen als Anhaltspunkt und Inspiration für mögliche Folgearbeiten dienen.

A.1 PNIPAM, Lutidin und Wasser

PNIPAM in wässriger Lösung ist Bestandteil hunderter Publikationen. Eine beträchtliche Zahl an Arbeiten beschäftigt sich dabei mit dem Einfluss einer dritten Komponente auf den eigentlich binären Phasenübergang. Insbesondere der ionische Einfluss von im Wasser gelösten Salzen ist bekannt und hinreichend verstanden. Bisher unbeachtet geblieben ist die Möglichkeit, eine Komponente hinzuzufügen, die unabhängig vom Polymer einen Phasenübergang in wässriger Lösung zeigt.

Mit dem in der Arbeit beschriebenen Aufbau zur Trübungsmessung wurden einige Proben vermessen, um einen Überblick zu erhalten. In Abbildung A.1 sind dabei alle erhaltenen Daten aufgetragen. Die x -Achse des dortigen Plots beschreibt den Massenbruch der binären Lösung von Wasser und Lutidin. Die parametrisierte Polymerkonzentration selbst bezeichnet den Massenbruch des Polymers gegenüber dieser binären Lösung. Je

größer die Polymerkonzentration, desto größer sind die Abweichungen der Auftragung der Ordinate vom tatsächlichen ternären Massenanteil von Wasser.

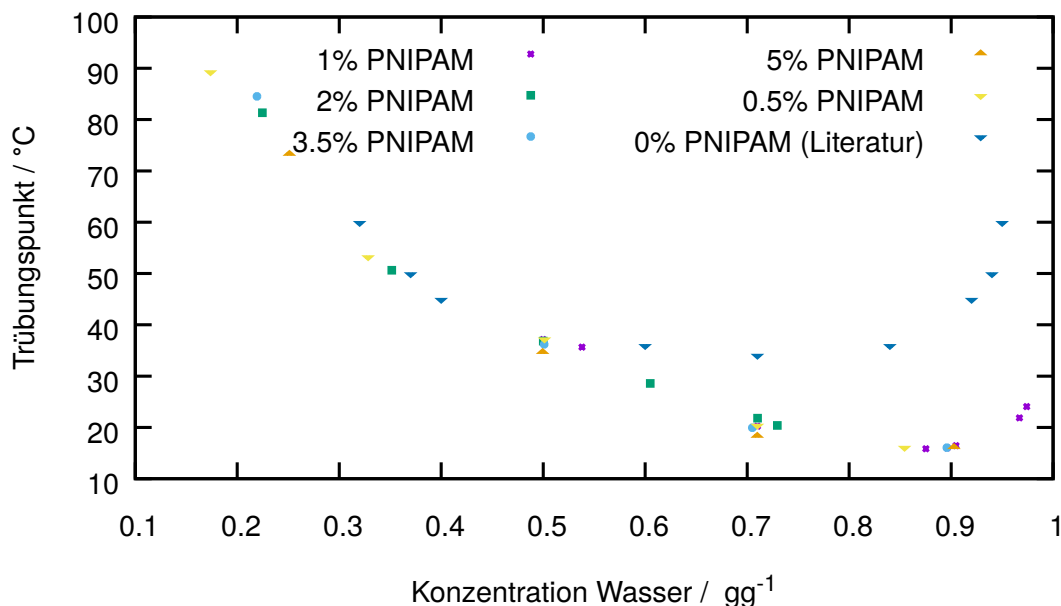


Abbildung A.1: *Phasendiagramm Lutidin, Wasser PNIPAM 1*

Grundsätzlich als interessant wirkt die Tatsache, dass für Wasserkonzentrationen unterhalb von 50 % keine sichtbare Abweichung von den bekannten Literaturdaten der reinen binären Lösung von Lutidin und Wasser zu beobachten ist, obwohl hier die Phasenübergangstemperatur von PNIPAM und Wasser längst überschritten ist. Für größere Wasserkonzentrationen ist dagegen sogar ein Phasenübergang bei Temperaturen zu beobachten, die geringer sind als für die beiden binären Grenzfälle PNIPAM/Wasser und Lutidin/Wasser.

Der Einfluss der Polymerkonzentration ist in Abbildung A.2 verdeutlicht. Dort sind insgesamt drei Datensätze aufgetragen. Bei den beiden ternären Datensätzen handelt es sich um die Phasenübergangstemperaturen von Lösungen, bei denen das Massenverhältnis von Lutidin und Wasser jeweils symmetrisch ist bzw. im Verhältnis des kritischen Punktes dieser Mischung steht (71 % Wasser). Zu Vergleichszwecken sind die gemessenen Daten mit dem identischen Polymer aus dieser Arbeit aufgetragen (vgl. Abbildung 6.1a). Es fällt zunächst auf, dass die rein binären Daten zwischen den beiden ternären liegen. Bei sehr hohen Polymerkonzentrationen schneiden sich die binäre Kurve und die ternäre Kurve der massensymmetrischen Mischung. Dabei ist die Polymerkonzentration derart groß (25 %), dass die ternären Gesamtmassenbrüche der beiden Flüssigkeiten bereits deutlich kleiner als 50 % sind. Wie bereits in der vorherigen Auftragung sichtbar verblüfft die Tatsache, dass eine moderate Lutidinkonzentration einen derart großen Einfluss bedeutet.

Ein Ansatz zu einer systematischen Untersuchung wäre es, zunächst den binären Fall von Lutidin und PNIPAM zu betrachten. Über diesen ist nichts bekannt und es wurden

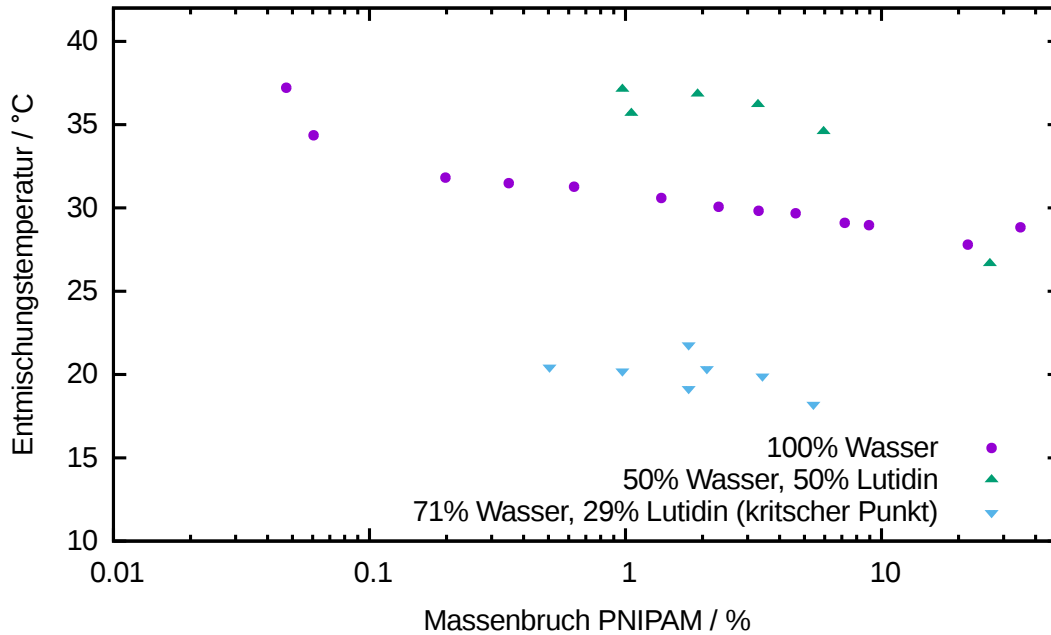


Abbildung A.2: Phasendiagramm Lutidin, Wasser PNIPAM 2

diesbezüglich auch keine Messungen durchgeführt. Bezüglich der Messmethoden ist es als sinnvoller zu erachten, anstatt der genutzten Trübungsmessung die DSC (*digital scanning calorimetry*) Methode zu nutzen, da mit dieser auch aufgelöst werden kann, ob sich über das gesamte Temperaturintervall eventuell mehrere überlagerte Phasenübergänge ausbilden, die mit einer bloßen Trübungsmessung nicht zu erkennen sind.

A.2 PMMA, Ethanol und Wasser

Das System Polymethylmethacrylat, Ethanol und Wasser ist als mögliches ternäres Benchmarksystem zu betrachten. Interessant ist es bezüglich der Messungen des Soret-Koeffizienten. Für optische Messverfahren sind dabei die Abhängigkeit des Brechungsindex von Konzentration und Temperatur immens wichtig, da sie die beiden kontrastgebenden Größen sind.

In Abbildung A.3 ist der Brechungsindex bei 632.8 nm (gemessen mit einem kommerziellen Abbe Refraktometer von Anton Paar) für eine konstante Polymerkonzentration von 0.5 % abgebildet. Das Molekulargewicht des Polymers beträgt dabei $M_w = \text{kg/mol}$ bei einer Polydispersität von 1.01. Man erkennt, dass das charakteristische lokale Maximum des Brechungsindex der binären Lösung von Ethanol und Wasser auch bei Zugabe von PMMA erhalten bleibt. Allein diese Eigenschaft kann von einer gewissen Nützlichkeit sein, da man bei der entsprechenden Konzentration keinerlei Beitrag des Stofftransports von Ethanol und Wasser im Signal zu erwarten hat und in einem ternären System ein quasibinäres Messsignal erhält (im Konzentrationssignal, nicht aber im Temperatursignal).

Für geringe Konzentrationen von Ethanol ergibt sich für den Kontrastfaktor $(\frac{\partial n}{\partial c})_{p,v}$ ein Wert von etwa 0.02

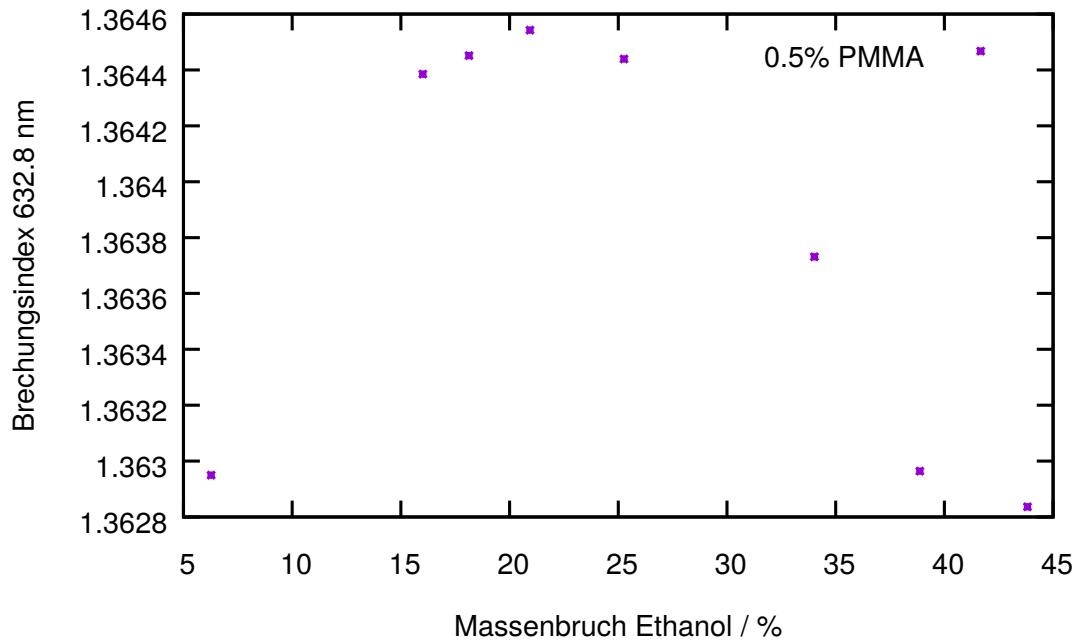


Abbildung A.3: Brechungsindex PMMA, Ethanol und Wasser 1

Werte für den Brechungsindex bei konstanten Ethanolkonzentrationen sind in Abbildung A.4 dargestellt. Es ergibt sich im geringen Konzentrationsbereich ein näherungsweise linearer Anstieg. Die Auswertung der dortigen Steigung ergibt einen Kontrastfaktor $(\frac{\partial n}{\partial c})_{p,v}$ von etwa 0.09. Mit weiter steigender Konzentration vergrößert sich auch dieser Wert, da der Brechungsindex stärker als linear zunimmt. Es ergeben sich somit zwei unterscheidbare Kontrastfaktoren und sinnvoll auswertbare Messungen sind denkbar. Dabei ist besonders von Interesse, dass aufgrund der deutlich größeren Polymermoleküle zwei klar voneinander abzugrenzende Zeitkonstanten im Konzentrationsbeitrag zu auszumachen sein sollten.

Bezüglich des Phasenübergangs der Lösung wurden nur sehr wenige, konzeptionelle Messungen durchgeführt, da diese Messaufgabe ursprünglich im Rahmen einer Bachelorarbeit vergeben wurde, bei dem der Fokus dann jedoch anderweitig verschob. Prinzipiell ist der Phasenübergang aus der Literatur aber wohlbekannt[170]. Stichproben bestätigten die dort publizierten Ergebnisse. In diesen Messungen fiel ebenso wie in der angegebenen Referenz die starke Hysterese auf. Die aufgrund von Trübung beobachtete Entmischungstemperatur unterscheidet sich in den entsprechenden Daten im Vergleich von Erwärmen und Abkühlen in der Größenordnung von 10 K.

Bezüglich dieses Systems wären Messungen mit der OBD-Methode äußerst interessant. Insbesondere in der Nähe des Phasenübergangs und des lokalen Brechungsindexmaximums sind vielversprechende Ergebnisse zu erwarten.

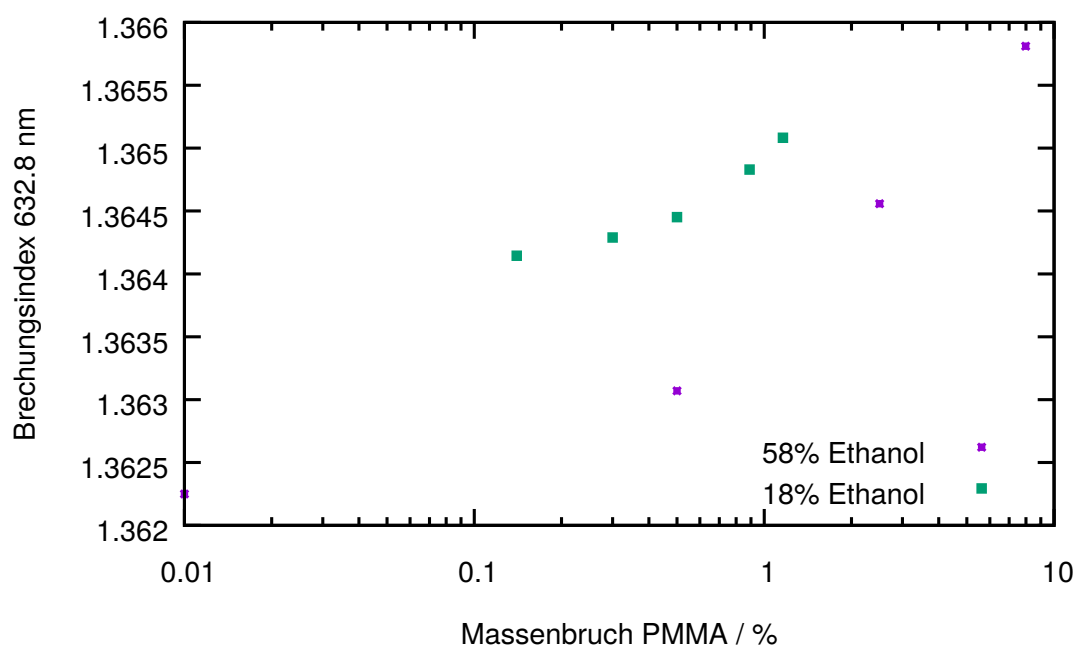


Abbildung A.4: Brechungsindex PMMA, Ethanol und Wasser 2

B Programme und Skripte

B.1 Numerische Berechnung von Verschiebungsfeldern

Beispielskript für die numerische Lösung einer Differentialgleichung zur Bestimmung des Verschiebungsfeldes.

```
1 function xdot = f(x,t)
2     D=64.3;
3     P=1e-4;
4     Dt=10;
5     kap=0.5;
6     A=P*Dt/(4*pi*(kap/1e6));
7     c1=1;
8     c=0.03;
9     a=log((1-c)/c);
10    #Other functions for testing purposes
11    #xdot=A*((-erfc(x/sqrt(4*D*t)))/x^2)-(exp(-x^2/(4*D
        *t)))/(sqrt(pi*D*t)*x)+(1/x^2));
12    #xdot=A*(-exp(-A/D*erfc(x/sqrt(4*D*t)))*(erfc(x/
        sqrt(4*D*t))/x^2+exp(-x^2/(4*D*t))/sqrt(pi*D*t)
        /x)+(1/x^2));
13    xdot=A/x^2-((A*erfc(x/sqrt(4*D*t))/x^2+A*exp(-x
        ^2/(4*D*t))/sqrt(D*pi*t)/x))*(exp(A/x/D*erfc(x
        /sqrt(4*D*t))+a)/(exp(A/x/D*erfc(x/sqrt(4*D*t)
        )+a)+1))-A/x^2/(exp(A/x/D*erfc(x/sqrt(4*D*t))+a
        )+1);
14 endfunction
15
16 out=zeros(100,1);
17 for i = 1:100
18     x=lsode('f',i,(t=linspace(0.001,1000,1000000)'));
19     file=sprintf('z_%d.mat',i+100);
20     save("-ascii", file, "x");
21     out(i,1)=x(1)';
22 endfor
23 save("-ascii", "out.mat", "out");
```

B.2 Auswertung Verschiebungsfelder

Zur Auswertung der Verschiebungsfelder wurden hauptsächlich *gnuplot*-basierte Skripte verwendet. Für Teilchen nahe an der Heizquelle lassen sich näherungsweise Exponentialfunktionen fitten. In den Auswertungen dieser Arbeit wurde dies nicht verwendet.

```

1 xheat=309 # x-Position der Punktheizquelle
2 yheat=239 # y-Position der Punktheizquelle
3 starttime=1467381967683151. # Zeitstempel des ersten
  Bildes
4 cropfactor=0.308 # in m /Pixel. Umrechnung entsprechend
  der verwendeten Kamera
5 xdriftcorrect=0.0788601 #gegen evtl. lineare Drift
6 ydriftcorrect=-0.0480531 #gegen evtl. lineare Drift
7 fittime=45.8 # Startzeitpunkt des Heizens
8 endtime=48.7 # Endzeitpunkt des Heizens
9 for file in ???.dat # Einzeltrajektorien im Format 001.dat
  bis 999.dat
10 do
11 echo "f(x)=B" >> ${file::-4}_fit.gnu
12 echo " fit [ $fittime : $fittime -1 ] f(x) ' $file ' u ((\ $1-
  $starttime)/1e6) : ( $cropfactor*sqrt ((\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)*(\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)+(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect)*(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect))) via B" >> ${file
  ::-4}_fit.gnu
13 echo "f(x)=A" >> ${file::-4}_fit.gnu
14 echo " fit [ $endtime : $endtime +1 ] f(x) ' $file ' u ((\ $1-
  $starttime)/1e6) : ( $cropfactor*sqrt ((\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)*(\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)+(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect)*(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect))) via A" >> ${file
  ::-4}_fit.gnu
15 echo "c=$fittime" >> ${file::-4}_fit.gnu
16 echo "f(x)=A*(1-exp(-(x-c)/tau))+B" >> ${file::-4}_fit
  .gnu
17 echo " fit [ $fittime : $endtime ] f(x) ' $file ' u ((\ $1-
  $starttime)/1e6) : ( $cropfactor*sqrt ((\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)*(\ $2-$xheat+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$xdriftcorrect)+(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect)*(\ $3-234.3+((\ $1-
  $starttime)/1e6)*$ydriftcorrect))) via A,B,tau" >> ${

```

```

    file::-4}_fit.gnu
18 echo "save_var '${file::-4}.var'" >> ${file::-4}_fit.gnu
19 echo "set_output \"${file::-4}.pdf\"" >> ${file::-4}_fit.
    gnu
20 echo "set_terminal_pdfcairo_enhanced" >> ${file::-4}_fit.
    gnu
21 echo "plot [ $fittime:$endtime ] '$file' u ((\ $1-$starttime )
    /1e6):( $cropfactor*sqrt ((\ $2-$xheat +((\ $1-$starttime )/1
    e6)*$xdriftcorrect)*(\ $2-$xheat +((\ $1-$starttime )/1e6)*
    $xdriftcorrect)+(\ $3-234.3+((\ $1-$starttime )/1e6)*
    $ydriftcorrect)*(\ $3-234.3+((\ $1-$starttime )/1e6)*
    $ydriftcorrect))) ,f(x)" >> ${file::-4}_fit.gnu
22
23 gnuplot ${file::-4}_fit.gnu
24 done

```

Die folgende Vorgehensweise wurde in der Auswertung angewendet. Prinzipiell wird für mehrere Zeitpunkte in einem manuell festgelegten Intervall ein Konstantwert an die Messdaten angefügt, um lokal die Unsicherheiten der Messdaten zu mitteln. Grundsätzlich gilt, dass die hier gelisteten Skripte nur herunter gebrochene Beispiele sind. Alle festgelegten Parameter mussten individuell an Einzelmessungen angepasst werden, in manchen Fällen sogar Anpassungen der Skripte durchgeführt werden. Je nach Qualität der Einzelmessung mussten die Zeitintervalle und die verschiedenen Messzeitpunkte festgelegt werden. In diesem Beispiel wurden dabei nur drei Zeitpunkte gewählt. In den tatsächlichen Auswertungen waren es meist mehr als 20.

```

1 rm ???_fit.gnu
2
3 xheat=309. # P O s i t i o n d e r P u n k t h e i z q u e l l e i n P i x e l n
4 yheat=239.
5 starttime=1467381967683151. # S t a r t z e i t p u n k t
6 cropfactor=0.308 # m / P i x e l
7 xdriftcorrect=-0.0359669 # l i n e a r e r D r i f t t e r m x
8 xdriftcorrect2=0.0002 # q u a d r a t i s c h e r D r i f t t e r m x
9 ydriftcorrect=-0.0447006 # l i n e a r e r D r i f t t e r m y
10 ydriftcorrect2=0.0005 # q u a d r a t i s c h e r D r i f t t e r m y
11 for file in ???_dat
12 do
13
14 echo "set_output \"${file::-4}.pdf\"" >> ${file::-4}_fit.
    gnu
15 echo "set_terminal_pdfcairo_enhanced" >> ${file::-4}_fit.
    gnu
16 echo "plot '$file' u ((\ $1-$starttime)/1e6):((\ $1-
    $starttime)/1e6)<40?($cropfactor*sqrt ((\ $2-$xheat -(

```

```

$xdriftcorrect)*((\ $1-$starttime)/1e6))*2+(\ $3-$yheat
+((\ $1-$starttime)/1e6)*($ydriftcorrect))*2))_:_(
$cropfactor*sqrt((\ $2-$xheat-((\ $1-$starttime)/1e6)*
$xdriftcorrect)-($xdriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2+(\ $3-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*
$ydriftcorrect)-($ydriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2)))_" >> ${file::-4}_fit.gnu
17 echo "f1(x)=_A1" >> ${file::-4}_fit.gnu
18 echo "f2(x)=_A2" >> ${file::-4}_fit.gnu
19 echo "f3(x)=_A3" >> ${file::-4}_fit.gnu
20
21 echo "fit_[0:2]_f1(x)_'$file'__u_((\ $1-$starttime)/1e6)
:(((\ $1-$starttime)/1e6)_<_40?_($cropfactor*sqrt((\ $2-
$xheat-($xdriftcorrect)*((\ $1-$starttime)/1e6))*2+(\ $3-
-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*($ydriftcorrect))*2))_:_
_($cropfactor*sqrt((\ $2-$xheat-((\ $1-$starttime)/1e6)*
$xdriftcorrect)-($xdriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2+(\ $3-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*
$ydriftcorrect)-($ydriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2)))_via_A1" >> ${file::-4}_fit.gnu
22 echo "fit_[8:8.1]_f2(x)_'$file'__u_((\ $1-$starttime)/1e6)
:(((\ $1-$starttime)/1e6)_<_40?_($cropfactor*sqrt((\ $2-
$xheat-($xdriftcorrect)*((\ $1-$starttime)/1e6))*2+(\ $3-
-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*($ydriftcorrect))*2))_:_
_($cropfactor*sqrt((\ $2-$xheat-((\ $1-$starttime)/1e6)*
$xdriftcorrect)-($xdriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2+(\ $3-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*
$ydriftcorrect)-($ydriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2)))_via_A2" >> ${file::-4}_fit.gnu
23 echo "fit_[12:12.1]_f3(x)_'$file'__u_((\ $1-$starttime)/1e6)
:(((\ $1-$starttime)/1e6)_<_40?_($cropfactor*sqrt((\ $2-
$xheat-($xdriftcorrect)*((\ $1-$starttime)/1e6))*2+(\ $3-
-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*($ydriftcorrect))*2))_:_
_($cropfactor*sqrt((\ $2-$xheat-((\ $1-$starttime)/1e6)*
$xdriftcorrect)-($xdriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2+(\ $3-$yheat+((\ $1-$starttime)/1e6)*
$ydriftcorrect)-($ydriftcorrect2)*((\ $1-$starttime)/1e6
-40))*2)))_via_A3" >> ${file::-4}_fit.gnu
24 echo "save_var_'${file::-4}.var'" >> ${file::-4}_fit.gnu
25 gnuplot ${file::-4}_fit.gnu
26 done

```

B.3 Zeitabhängige Diffusion

Einfaches Skript zur Berechnung einer zeitabhängigen Diffusion. Übergeben werden der Dateiname sowie die Anzahl der Zeitschritte, die das Intervall um einen Messpunkt aufspannen, in dem gemittelt wird. Ein größerer Wert führt zum Teil zu einer besseren Statistik, aber schlechteren Zeitauflösung. Sofern sich innerhalb des Intervalls eine starke Änderung des Diffusionskoeffizienten ergibt, wird das Ergebnis bei Mittelung über viele Zeitschritte verfälscht.

```

1  #!/usr/bin/python
2
3  import sys
4  import string
5  from numpy import array, mean, std, log10, histogram,
    genfromtxt
6  import matplotlib.pyplot as plt
7  import pylab
8  from pylab import *
9  import scipy
10
11 dat = genfromtxt(sys.argv[1])
12 num = int(sys.argv[2])
13
14 crop = 0.308 #Umrechnung m / Pixel
15 zeit=[]
16 msd=[]
17
18 for j in range(num, len(dat)-num, 1):
19     square_displacement=[]
20     time=[]
21     for i in range(j-num+1, j+num, 1):
22         square_displacement.append(((crop*float(dat[i][1])-
            crop*float(dat[i-1][1]))**2+(crop*float(dat[i][2])-
            float(crop*dat[i-1][2]))**2)/((float(dat[i][0])/1e6)
            ) - (float(dat[i-1][0])/1e6)))
23         time.append( ((float(dat[i][0])/1e6) - (float(dat[i
            -1][0])/1e6)) )
24
25 print ((float(dat[j][0])-float(dat[0][0]))/1e6), mean(
    square_displacement), mean(square_displacement)*mean(
    time)

```

B.4 Simulationen in Mikrokanälen

B.4.1 Simulation eines Strömungsfeldes

Ein Beispiel für die von *ElmerFEM* verarbeitete *solver input file* für die Simulation, die in Abbildung 7.5 dargestellt ist.

```
1 Header
2   CHECK KEYWORDS Warn
3   Mesh DB "." "."
4   Include Path ""
5   Results Directory ""
6 End
7
8 Simulation
9   Max Output Level = 5
10  Coordinate System = Cartesian
11  Coordinate Mapping(3) = 1 2 3
12  Simulation Type = Steady state
13  Steady State Max Iterations = 7
14  Output Intervals = 1
15  Timestepping Method = BDF
16  BDF Order = 1
17  Solver Input File = case.sif
18  Post File = case.ep
19 End
20
21 Constants
22   Gravity(4) = 0 -1 0 9.82
23   Stefan Boltzmann = 5.67e-08
24   Permittivity of Vacuum = 8.8542e-12
25   Boltzmann Constant = 1.3807e-23
26   Unit Charge = 1.602e-19
27 End
28
29 Body 1
30   Target Bodies(1) = 3
31   Name = "Body 1"
32   Equation = 1
33   Material = 1
34 End
35
36 Solver 1
37   Equation = Result Output
```

```

38 Procedure = "ResultOutputSolve" "ResultOutputSolver"
39 Output File Name = case
40 Output Format = Vtu
41 Exec Solver = Always
42 End
43
44 Solver 2
45 Equation = Navier-Stokes
46 Procedure = "FlowSolve" "FlowSolver"
47 Variable = Flow Solution[Velocity:2 Pressure:1]
48 Exec Solver = Always
49 Stabilize = True
50 Bubbles = False
51 Lumped Mass Matrix = False
52 Optimize Bandwidth = True
53 Steady State Convergence Tolerance = 1.0e-5
54 Nonlinear System Convergence Tolerance = 1.0e-7
55 Nonlinear System Max Iterations = 45
56 Nonlinear System Newton After Iterations = 3
57 Nonlinear System Newton After Tolerance = 1.0e-3
58 Nonlinear System Relaxation Factor = 1
59 Linear System Solver = Iterative
60 Linear System Iterative Method = BiCGStab
61 Linear System Max Iterations = 500
62 Linear System Convergence Tolerance = 1.0e-10
63 Linear System Preconditioning = ILU0
64 Linear System ILUT Tolerance = 1.0e-3
65 Linear System Abort Not Converged = False
66 Linear System Residual Output = 1
67 Linear System Precondition Recompute = 1
68 End
69
70 Equation 1
71 Name = "Navier Stokes"
72 Active Solvers(2) = 1 2
73 End
74
75 Material 1
76 Name = "Ethanol/Water 50:50 (literature data)"
77 Heat Conductivity = 0.171
78 Heat Capacity = 2440.0
79 Density = 889.0
80 Relative Permittivity = 24.3
81 Viscosity = 2.074e-3

```

```
82   Sound speed = 1144.0
83   Heat expansion Coefficient = 0.25e-3
84 End
85
86 Body Force 1
87   Name = "BodyForce 1"
88 End
89
90 Initial Condition 1
91   Name = "InitialCondition 1"
92 End
93
94 Boundary Condition 1
95   Target Boundaries(1) = 2
96   Name = "noslip"
97   Noslip wall BC = True
98 End
99
100 Boundary Condition 2
101   Target Boundaries(1) = 1
102   Name = "spannung"
103   Velocity 1 = Variable Coordinate 1; Real MATC "7e5*(tx)
        *(100e-6-tx)"
104   Velocity 2 = 0.0
105 End
```

B.4.2 Teilchensimulation in gegebenem Strömungsfeld

Ein simuliertes Strömungsfeld kann mit *paraview* im .csv Format exportiert werden. Diese Ausgabe wird in einem *matlab*-Script eingelesen und dann für die Teilchensimulation verwendet. Eine derartige Datei sieht z.B. für die Simulation aus Abbildung 7.12 ($R = 315 \text{ nm}$) wie folgt aus.

```
1 % Parameterdefinition
2 kb = 1.3806504e-23; % Boltzmann-Konstante
3 eta = 2e-3; % Viskosität
4 T = 300; % Temperatur
5 % Startkoordinaten
6 xo = 5e-5;
7 yo = -5e-7;
8 % Zahl der Schritte
9 N = 1000000;
10 % Zeitschritt
11 t=5e-4;
```



```

12 %Anzahl Partikel
13 j = 1;
14 M = 5000;
15 % Zahl der Rasterelemente in x- und y- Richtung
16 binx = 200;
17 biny = 240;
18 % Einlesen der Stromlinie aus .csv Datei
19 temp = dlmread('output.csv', ',');
20 temp(:,6) = -temp(:,6); % Korrektur der Koordinaten und
    Geschwindigkeiten um eine Anpassung
21 temp(:,3) = - temp(:,3); % an die Koordinaten in matlab
    zu erreichen
22 % Transformation und Interpolation der eingelesenen Werte
23 vx = scatteredInterpolant(temp(:,5),temp(:,6),temp(:,2));
24 vy = scatteredInterpolant(temp(:,5),temp(:,6),temp(:,3));
25 a=1;
26 %Teilchenradius
27 R = 0.315e-6;
28 % F r Zentripetalkraft
29 rho = 200;
30 m=4*pi/3*R^3*rho;
31 % Euler Schritt f r die Langevinsimulation
32 df = sqrt(2*kb*T/6/pi/eta/R/t);
33 i=1;
34 % Ausgabedatei ffnen
35 fid = fopen('data.dat', 'wt');
36 % Startraster generieren
37 K = zeros([binx,biny]);
38 % Zus tzliche Elemente f r die Rasterisierung
39 d = 0.5e-6; % Gr e eines Rasterelements
40 xrange = 0:d:100e-6; % X
41 yrange = 0:d:160e-6; % Y
42 % Startposition initialisieren
43 r = zeros(201*321,2);
44 for j = 1:100
45     for i = 1:140
46         r((j-1)*140+i,1) = 50e-6; %x: halbe Breite. F r
            homogene Verteilung muss hier stehen: j*1e-6
47     end
48 end
49 for i = 1:100
50     for j = 1:140
51         r((i-1)*140+j,2) = R; %y: ein Teilchenradius. F r
            homogene Verteilung muss hier stehen: j*1e-6

```

```

52     end
53 end
54 % generiert das erste Bild
55 k = 1;
56 u = 1;
57 K = hist3(r, {xrange, yrange});
58 colormap(jet(200));
59 imagesc(K');
60 axis equal;
61 ax = gca;
62 set(ax, 'XTick', [0 100 200]);
63 set(ax, 'YTick', [0 100 200 300]);
64 set(ax, 'XTickLabel', {'0', '50', '100'});
65 set(ax, 'YTickLabel', {'0', '50', '100', '150'});
66 axis equal;
67 xlim([0 200]);
68 xlabel('x / m');
69 ylabel('y / m');
70 title('t = 0.000 s');
71 colorbar;
72 caxis([0 4]);
73 saveas(gcf, 'time_0', 'png');
74 % Runge kutta
75 h = t; % Schrittweite
76 while (k <= N) % Schritte
77     p=1;
78     while (p <= 14000) % Teilchen
79         vx1 = vx(r(p,1), r(p,2));
80         vy1 = vy(r(p,1), r(p,2));
81         vx2 = vx(r(p,1)+h*vx1/2, r(p,2)+h*vy1/2);
82         vy2 = vy(r(p,1)+h*vx1/2, r(p,2)+h*vy1/2);
83         vx3 = vx(r(p,1)+h*vx2/2, r(p,2)+h*vy2/2);
84         vy3 = vy(r(p,1)+h*vx2/2, r(p,2)+h*vy2/2);
85         vx4 = vx(r(p,1)+h*vx3, r(p,2)+h*vy3);
86         vy4 = vy(r(p,1)+h*vx3, r(p,2)+h*vy3);
87         vxr = (vx1+2*vx2+2*vx3+vx4)/6;
88         vyr = (vy1+2*vy2+2*vy3+vy4)/6;
89         % Zentripetalkraft (nur testweise verwendet)
90         % Kr mmung berechnen
91         % curv_x = (vx(r(p,1)+vxr*t, r(p,2)+vyr*t)-vx(r(p,1), r(p,2)))/t;
92         % curv_y = (vy(r(p,1)+vxr*t, r(p,2)+vyr*t)-vy(r(p,1), r(p,2)))/t;

```

```

93      % curv = abs(( vx(r(p,1),r(p,2))^2+vy(r(p,1),r(p,2)
          )^2)^(1.5)/( vx(r(p,1),r(p,2))*curv_y-vy(r(p,1),
          r(p,2))*curv_x));
94      % Geschwindigkeit berechnen
95      % vf = 50*m*(vxr^2+vyr^2)/(6*pi*eta*R*curv);
96      % Richtung abschätzen (Bedarf Verbesserung)
97      % direction=atan(vy(r(p,1),r(p,2))/vx(r(p,1),r(p
          ,2)));
98      % if (vxr > 0)
99      %     vzyr = -vf*abs(vxr/vyr);
100     % else
101     %     vzyr = vf*abs(vxr/vyr);
102     % end
103     % if (vyr > 0)
104     %     vzxr = vf*abs(vyr/vxr);
105     % else
106     %     vzyr = -vf*abs(vyr/vxr);
107     % end
108     % Schritt berechnen
109     r(p,1) = r(p,1) + t*vxr + df*t*normrnd(0,1); %Bei
        Verwendung der Zentripetalkraft +t*vzxr
110     r(p,2) = r(p,2) + t*vyr + df*t*normrnd(0,1); %bzw.
        +t*vzyr
111     % Randbedingungen f r die Wand
112     if (r(p,2) < R)
113         r(p,2) = R;
114     elseif (r(p,1) < R)
115         r(p,1) = R;
116     elseif (r(p,1) > 100e-6-R)
117         r(p,1) = 100e-6-R;
118     end
119     p=p+1;
120 end
121 %Bilddarstellung
122 if (u == 1)
123     K = hist3(r, {xrange,yrange});
124     colormap(jet(200));
125     imagesc(K');
126     ax = gca;
127     set(ax,'XTick',[0 100 200]);
128     set(ax,'YTick',[0 100 200 300]);
129     set(ax,'XTickLabel',{'0','50','100'});
130     set(ax,'YTickLabel',{'0','50','100','150'});
131     axis equal;

```

```
132     xlim([0 200]);
133     xlabel('x / m ');
134     ylabel('y / m ');
135     format short;
136     time = sprintf('t=%0.3f s ', t*k);
137     title(time);
138     colorbar;
139     caxis([0 4]);
140     file = sprintf('time_%i ', k);
141     saveas(gcf, file, 'png');
142     u=10; % Nur jedes zehnte Bild wird gespeichert (  

         Reduzierung der Datenmenge)
143     end
144     k=k+1;
145     u=u-1;
146 end
```

C Ordnerstruktur Daten

Dieser Teil des Anhangs dient dazu, den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen die jeweiligen Ordner im digitalen Archiv zuzuordnen. Ausgangspunkt ist dabei stets das *home*-Verzeichnis des Benutzers *btpw22*. Eine Übersicht aller insgesamt verwendeter Proben findet sich in der Tabelle unter `~/Messungen/Proben.ods`

C.1 Zu Kapitel 5

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 finden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_07_01/12`

Auswertungen und Daten zu den Abbildungen 5.4 und 5.5 finden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_11_09`

Die Daten aus der Abbildung 5.6 finden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_11_07/13_60x`

Die in Abbildung 5.7 verwendete Messung finden sich unter

`~/Messungen/Mikroskop/2016_11_25/3`

Die ausgewerteten Daten aus den Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 befinden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_11_25/10/results_5pix`

Die Daten zu Abbildung 5.11 befinden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_11_29/5/first_preparation`

Die Daten zu Abbildung 5.12 befinden sich in

`~/Messungen/Mikroskop/2016_06_28/3/result_long`

C.2 Zu Kapitel 6

Die in Abbildung 6.1 verwendeten Daten finden sich unter

`~/Messungen/Truebungsmessung`

in den Unterordnern

`Truebungsmessung_pnipam_entangled`

und

`pnipap_high_mw`

Alle weiteren Datenpunkte sind aus meiner Masterarbeit entnommen. Das entsprechende Verzeichnis zu diesen Messdaten lautet

`~/masterarbeitM0/MESSUNGEN/truebungsmessung`

Die in Abbildung 6.2 gezeigten Daten und alle weiteren Mikroskopdaten liegen im Verzeichnis

~/Messungen/Mikroskop

Bei der besagten Abbildung und den dabei ausgewerteten Daten handelt es sich um
2014_03_27/8

Das leistungsabhängige Wachstum aus den Abbildungen 6.4 und 6.5 liegt in
2013_07_25/DIC2_langsamereRampe

Das zeitabhängige Wachstum aus der Abbildung 6.6 liegt in
2014_03_30/6

Die weiteren Daten, die in 6.8 ausgewertet sind, sind ebenfalls dort zu finden. Ausgenommen sind die bereits in der Masterarbeit verwendeten Daten.

Die Daten aus Abbildung 6.7 sind in

~/Messungen/Truebungsmessung/truebungsmessung_kamera_pnipam
zu finden.

Die Rohdaten aus Abbildung 6.9 sind in

2014_03_30/5
vorzufinden.

Die Rohdaten aus Abbildung 6.11 sind in

2013_06_27/LaserBF4
zu finden

Die Daten aus Abbildung 6.12 sind in

highspeed_camera/pnipam_27102016/laser2_roi_auswertung
zu finden. Die gesamte Messung findet sich in
highspeed_camera/pnipam_27102016/laser/laser2_roi.avi.

Die mit hochkonzentriertem PNIPAM (kurzkettig) aus Abbildung 6.14 findet sich in
Mikroskop/2014_03_30/30032014_Probe6/1.

Die Daten für die errechneten Kurven aus Abbildung 6.18 finden sich in

~/Simulationen/in_Dissertation_verwendet/Paper_pnipam_displacement/maxima.

Alle Messungen zur dynamischen Lichtstreuung befinden sich in

Lichtstreuung/pnipam/btpw22 und ~/Ergebnisse/Lichtstreuung.

Langkettige Messungen zu PNIPAM in wässriger Lösung befinden sich in

Mikroskop/2016_03_23 und Mikroskop/2016_03_21.

Bei den dargestellten Messungen handelt es sich um

Mikroskop/2016_03_21/part1/11/cycle2 (Abbildung 6.15,6.16)

Mikroskop/2016_03_23/part2/T27_6 und

Mikroskop/2016_03_23/part2/T30_1 (Abbildung 6.20,6.20)

C.3 Zu Kapitel 7

Die dargestellten Messaufnahmen wurden allesamt von Daniel Schlotbohm, Daniel Zapf und Lorenz Butzhammer zur Verfügung gestellt. Über die Sortierung der Messdateien innerhalb ihrer eigenen *home*-Verzeichnisse kann hier keine haltbare Aussage getroffen werden.

Sämtliche verwendete Simulationsergebnisse liegen im Unterordner

~/Simulationen/in_Dissertation_verwendet/Mikrokanal_Strömungen.

Innerhalb dieses Ordners ergibt sich die weitere Struktur zum Teil bereits aus den entsprechenden Ordnernamen.

- Mit *paraview* und anders erzeugte Abbildungen unter
Abbildungen
- Simulationen im einfachen Kanal wie in Abbildung 7.5 unter
Kanalarm
- Simulationen im Reservoir wie in Abbildung 7.6 unter
reservoir
- Simulationen verschiedener Profile wie in Abbildung 7.8b unter
verschiedene_Geschwindigkeitsprofile
- Simulationen in dreidimensionaler Geometrie wie in Abbildung 7.13 unter
dreidimensional
- Teilchensimulationen wie in Abbildung 7.12 unter
teilchensimulationen

Zudem findet sich eine gespielte Unterordnerstruktur unter
~/Simulationen/verworfen_oder_nicht_ausgewertet/Mikrokanal_Strömungen,
in der viele zusätzliche Daten vorhanden sind. Dabei handelt es sich aber ausschließlich
um Zwischenergebnisse, die so später nicht verwendet wurden. Insbesondere zeigt dies
zahlreiche Simulationen mit anderen Parametern (Geometrie, Strömungsfeld, Teilchenbe-
setzung etc.), die nicht in die finale Auswertung einfließen.

D Genauigkeit der Positionsbestimmung von Nanopartikeln

Ein Abdruck der intensiven Analyse des Positionsrauschens und der daraus resultierenden Ungenauigkeit sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Arbeitsgruppenintern kann diese in einem gesonderten Dokument im internen Wiki abgefragt werden. Eine Herausgabe ist auf Anfrage an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Werner Köhler, möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] C Ludwig. *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösung*. Aus der KK Hof-und Staatsdruckerei, in Commission bei W. Braumüller, Buchhändler des KK Hofes und der K. Akademie der Wissenschaften, 1856.
- [2] C Soret. *Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes: Deuxieme note*. 1880.
- [3] J Jeans and JH Jeans. *An introduction to the kinetic theory of gases*. CUP Archive, 1982.
- [4] J Janek, C Korte, and AB Lidiard. Thermodiffusion in ionic solids—model experiments and theory. In *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, pages 146–183. Springer, 2002.
- [5] F Montel, J Bickert, A Lagisquet, and G Galliéro. Initial state of petroleum reservoirs: A comprehensive approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58(3):391–402, 2007.
- [6] CB Mast, N Osterman, and D Braun. Could thermal gradients drive molecular evolution? *Current Organic Chemistry*, 17(16):1732–1737, 2013.
- [7] CB Mast and D Braun. Thermal trap for DNA replication. *Physical Review Letters*, 104(18):188102, 2010.
- [8] W Ratanathanawongs, S Kim, and D Lee. Field-flow fractionation of proteins, polysaccharides, synthetic polymers, and supramolecular assemblies. *Journal of Separation Science*, 29(12):1720–1732, 2006.
- [9] W Köhler and KI Morozov. The Soret effect in liquid mixtures—a review. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 41(3):151–197, 2016.
- [10] A Ahadi, S Van Varenbergh, and MZ Saghir. Measurement of the Soret coefficients for a ternary hydrocarbon mixture in low gravity environment. *The Journal of Chemical Physics*, 138(20):204201, 2013.
- [11] V Shevtsova, C Santos, V Sechenyh, JC Legros, and A Mialdun. Diffusion and Soret in ternary mixtures. preparation of the DCMIX2 experiment on the ISS. *Microgravity Science and Technology*, 25(5):275–283, 2014.

- [12] E Lapeira, MM Bou-Ali, JA Madariaga, and C Santamaría. Thermodiffusion coefficients of water/ethanol mixtures for low water mass fractions. *Microgravity Science and Technology*, 28(5):553–557, 2016.
- [13] P Baaske, H Bataller, M Braibanti, M Carpineti, R Cerbino, F Croccolo, A Donev, W Köhler, JM Ortiz de Zárate, and A Vailati. The NEUF-DIX space project-non-equilibrium fluctuations during diffusion in complex liquids. *The European Physical Journal E*, 39(12):119, 2016.
- [14] M Rubinstein. Polymer physics—the ugly duckling story: Will polymer physics ever become a part of “proper” physics? *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(24):2548–2551, 2010.
- [15] KI Morozov and W Köler. Thermophoresis of polymers: nondraining vs draining coil. *Langmuir*, 30(22):6571–6576, 2014.
- [16] ML Gardel, MT Valentine, John C Crocker, AR Bausch, and DA Weitz. Microrheology of entangled F-actin solutions. *Physical Review Letters*, 91(15):158302, 2003.
- [17] CG Granqvist, RA Buhrman, J Wyns, and AJ Sievers. Far-infrared absorption in ultrafine Al particles. *Physical Review Letters*, 37(10):625, 1976.
- [18] KY Win and SS Feng. Effects of particle size and surface coating on cellular uptake of polymeric nanoparticles for oral delivery of anticancer drugs. *Biomaterials*, 26(15):2713–2722, 2005.
- [19] LP Ramirez and K Landfester. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(1):22–31, 2003.
- [20] K Landfester. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(25):4488–4507, 2009.
- [21] W Thomson. *Reprint of papers on electrostatics and magnetism*. Cambridge University Press, 2011.
- [22] TJ Seebeck. Über die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Annalen der Physik*, 82(3):253–286, 1826.
- [23] W Thomson. 4. on a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal society of Edinburgh*, 3:91–98, 1857.
- [24] JC Peltier. Nouvelles experiences sur la caloricete des courans electriques. *Ann. Chem*, 56(1834):371–387, 1834.
- [25] SR De Groot and P Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Courier Corporation, 2013.

- [26] M Hartung. A detailed treatment of the measurement of transport coefficients in transient grating experiments. 2007.
- [27] R Clausius. Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. *Annalen der Physik*, 155(3):368–397, 1850.
- [28] L Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical Review*, 37(4):405, 1931.
- [29] M Rubinstein and RH Colby. *Polymer Physics*. OUP Oxford, 2003.
- [30] GR Strobl. *The physics of polymers*, volume 2. Springer, 2007.
- [31] WW Graessley. *Polymeric liquids and networks*. Garland Science, 2003.
- [32] JE Mark. *Physical properties of polymers handbook*, volume 1076. Springer, 2007.
- [33] PG De Gennes and TA Witten. Scaling concepts in polymer physics, 1980.
- [34] PJ Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [35] WW Graessley. Entangled linear, branched and network polymer systems—molecular theories. In *Synthesis and Degradation Rheology and Extrusion*, pages 67–117. Springer, 1982.
- [36] SF Edwards. The statistical mechanics of polymerized material. *Proceedings of the Physical Society*, 92(1):9, 1967.
- [37] M Doi and SF Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 1.—Brownian motion in the equilibrium state. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1789–1801, 1978.
- [38] M Doi and SF Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 2.—molecular motion under flow. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1802–1817, 1978.
- [39] PG de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579, 1971.
- [40] PJ Flory and J Rehner Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks i. rubberlike elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11):512–520, 1943.
- [41] J Rauch. Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen. 2006.
- [42] H Kim, T Chang, JM Yohanan, L Wang, and H Yu. Polymer diffusion in linear matrixes: polystyrene in toluene. *Macromolecules*, 19(11):2737–2744, 1986.
- [43] M Oribe and T Sato. Repulsive and attractive interactions between polystyrene chains in a poor solvent. *Polymer Journal*, 36(9):747–753, 2004.

- [44] P Stepanek, R Perzynski, M Delsanti, and M Adam. Osmotic compressibility measurements on semidilute polystyrene-cyclohexane solutions. *Macromolecules*, 17(11):2340–2343, 1984.
- [45] J Rauch and W Köhler. Collective and thermal diffusion in dilute, semidilute, and concentrated solutions of polystyrene in toluene. *The Journal of Chemical Physics*, 119(22):11977–11988, 2003.
- [46] TG Fox. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull Am Phys Soc*, 1(2):123–35, 1956.
- [47] CJ Durning and M Tabor. Mutual diffusion in concentrated polymer solutions under a small driving force. *Macromolecules*, 19(8):2220–2232, 1986.
- [48] CJ Durning. Differential sorption in viscoelastic fluids. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(9):1831–1855, 1985.
- [49] SJ Huang and CJ Durning. Nonlinear viscoelastic diffusion in concentrated polystyrene/ethylbenzene solutions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(13):2103–2119, 1997.
- [50] JS Vrentas and CM Vrentas. Viscoelastic diffusion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(13):1529–1547, 2001.
- [51] JS Vrentas, CM Jarzebski, and JL Duda. A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems. *AIChE Journal*, 21(5):894–901, 1975.
- [52] M Reiner. The Deborah number. *Physics today*, 17(1):62, 1964.
- [53] L Van Hove. Time-dependent correlations between spins and neutron scattering in ferromagnetic crystals. *Physical Review*, 95(6):1374, 1954.
- [54] A Voit, A Krekhov, and W Köhler. Laser-induced structures in a polymer blend in the vicinity of the phase boundary. *Physical Review E*, 76(1):011808, 2007.
- [55] Joey Chan, Jesse J Popov, Stacey Kolisnek-Kehl, and Derek G Leaist. Soret coefficients for aqueous polyethylene glycol solutions and some tests of the segmental model of polymer thermal diffusion. *Journal of Solution Chemistry*, 32(3):197–214, 2003.
- [56] ME Schimpf and JC Giddings. Characterization of thermal diffusion in polymer solutions by thermal field-flow fractionation: Dependence on polymer and solvent parameters. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27(6):1317–1332, 1989.
- [57] S Wiegand. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(10):R357, 2004.

- [58] F Brochard and PG Degennes. Soret effect of flexible macromolecules. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II*, 293(15):1025–1027, 1981.
- [59] D Stadelmaier and W Kohler. Thermal diffusion of dilute polymer solutions: the role of chain flexibility and the effective segment size. *Macromolecules*, 42(22):9147–9152, 2009.
- [60] D Stadelmaier and W Kohler. From small molecules to high polymers: investigation of the crossover of thermal diffusion in dilute polystyrene solutions. *Macromolecules*, 41(16):6205–6209, 2008.
- [61] ME Schimpf. Thermodiffusion of polymer solutions in convectionless cells. In *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, pages 285–309. Springer, 2002.
- [62] M Heskins and JE Guillet. Solution properties of poly (N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 2(8):1441–1455, 1968.
- [63] F Afroze, E Nies, and H Berghmans. Phase transitions in the system poly (N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks. *Journal of Molecular Structure*, 554(1):55–68, 2000.
- [64] K Van Durme, G Van Assche, and B Van Mele. Kinetics of demixing and remixing in poly (N-isopropylacrylamide)/water studied by modulated temperature DSC. *Macromolecules*, 37(25):9596–9605, 2004.
- [65] X Zhou, J Li, C Wu, and B Zheng. Constructing the phase diagram of an aqueous solution of poly (N-isopropyl acrylamide) by controlled microevaporation in a nanoliter microchamber. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(16):1363–1367, 2008.
- [66] Z Tong, F Zeng, X Zheng, and T Sato. Inverse molecular weight dependence of cloud points for aqueous poly (N-isopropylacrylamide) solutions. *Macromolecules*, 32(13):4488–4490, 1999.
- [67] S Furyk, Y Zhang, D Ortiz-Acosta, PS Cremer, and DE Bergbreiter. Effects of end group polarity and molecular weight on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropylacrylamide). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(4):1492–1501, 2006.
- [68] HG Schild and DA Tirrell. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 94(10):4352–4356, 1990.
- [69] H Yamauchi and Y Maeda. LCST and UCST behavior of poly (n-isopropylacrylamide) in DMSO/water mixed solvents studied by IR and micro-Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(45):12964–12968, 2007.

- [70] C Scherzinger, A Schwarz, A Bardow, K Leonhard, and W Richtering. Cononsolvency of poly-N-isopropyl acrylamide (PNIPAM): Microgels versus linear chains and macrogels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(2):84–94, 2014.
- [71] NJ Turro. Cononsolvency of poly (N-isopropylacrylamide): A look at. *Macromolecules*, 26(17):4577–4585, 1993.
- [72] HG Schild. Poly (N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, 17(2):163–249, 1992.
- [73] R Pelton. Poly (N-isopropylacrylamide)(PNIPAM) is never hydrophobic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2):673–674, 2010.
- [74] S Nakano, T Ogiso, R Kita, N Shinyashiki, S Yagihara, M Yoneyama, and Yu Katsumoto. Thermoreversible gelation of isotactic-rich poly (N-isopropylacrylamide) in water. *The Journal of Chemical Physics*, 135(11):114903, 2011.
- [75] R Kita and S Wiegand. Soret coefficient of poly (N-isopropylacrylamide)/water in the vicinity of coil- globule transition temperature. *Macromolecules*, 38(11):4554–4556, 2005.
- [76] R Kita, G Kircher, and S Wiegand. Thermally induced sign change of Soret coefficient for dilute and semidilute solutions of poly (N-isopropylacrylamide) in ethanol. *The Journal of Chemical Physics*, 121(18):9140–9146, 2004.
- [77] AO Govorov and HH Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2(1):30–38, 2007.
- [78] S Chol. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*, 231:99–106, 1995.
- [79] A Kinkhabwala, Z Yu, S Fan, Y Avlasevich, K Müllen, and WE Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11):654–657, 2009.
- [80] AJ Levine and TC Lubensky. Two-point microrheology and the electrostatic analogy. *Physical Review E*, 65(1):011501, 2001.
- [81] A Melling. Tracer particles and seeding for particle image velocimetry. *Measurement Science and Technology*, 8(12):1406, 1997.
- [82] G Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [83] U Kreibig and M Vollmer. *Optical properties of metal clusters*, volume 25. Springer Science & Business Media, 2013.

- [84] KL Kelly, E Coronado, LL Zhao, GC Schatz, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, 107(3):668–677, 2003.
- [85] W Haiss, NTK Thanh, J Aveyard, and DG Fernig. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV- vis spectra. *Analytical chemistry*, 79(11):4215–4221, 2007.
- [86] PK Jain, KS Lee, IH El-Sayed, MA El-Sayed, et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(14):7238, 2006.
- [87] D Steinigeweg, M Schütz, M Salehi, and S Schlücker. Fast and cost-effective purification of gold nanoparticles in the 20–250 nm size range by continuous density gradient centrifugation. *Small*, 7(17):2443–2448, 2011.
- [88] F Schwaiger. *Über lasergeheizte kolloidale Goldnanopartikel in Polymerlösungen*. Doktorarbeit, 2013.
- [89] JH Lienhard. *A heat transfer textbook*. Courier Corporation, 2013.
- [90] HS Carslaw and JC Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Oxford: Clarendon Press, 1959, 2nd ed., 1959.
- [91] G Baffou and R Quidant. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2):171–187, 2013.
- [92] A Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [93] M Von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der physik*, 326(14):756–780, 1906.
- [94] P Langevin. Sur la théorie du mouvement Brownien. *CR Acad. Sci. Paris*, 146(530-533):530, 1908.
- [95] TH Solomon, ER Weeks, and HL Swinney. Chaotic advection in a two-dimensional flow: Lévy flights and anomalous diffusion. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 76(1-3):70–84, 1994.
- [96] DS Grebenkov. NMR survey of reflected brownian motion. *Reviews of Modern Physics*, 79(3):1077, 2007.
- [97] J Honerkamp. *Stochastic dynamical systems: concepts, numerical methods, data analysis*. John Wiley & Sons, 1993.

- [98] G Liu and JC Giddings. Separation of particles in aqueous suspensions by thermal field-flow fractionation. measurement of thermal diffusion coefficients. *Chromatographia*, 34(9-10):483–492, 1992.
- [99] W Schaertl and C Roos. Convection and thermodiffusion of colloidal gold tracers by laser light scattering. *Physical Review E*, 60(2):2020, 1999.
- [100] R Spill, W Köhler, G Lindenblatt, and W Schaertl. Thermal diffusion and Soret feedback of gold-doped polyorganosiloxane nanospheres in toluene. *Physical Review E*, 62(6):8361, 2000.
- [101] SA Putnam and DG Cahill. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir*, 21(12):5317–5323, 2005.
- [102] SA Putnam, DG Cahill, and GCL Wong. Temperature dependence of thermodiffusion in aqueous suspensions of charged nanoparticles. *Langmuir*, 23(18):9221–9228, 2007.
- [103] S Duhr and D Braun. Thermophoretic depletion follows Boltzmann distribution. *Physical review letters*, 96(16):168301, 2006.
- [104] R Piazza and A Parola. Thermophoresis in colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(15):153102, 2008.
- [105] S Iacopini, R Rusconi, and R Piazza. The “macromolecular tourist”: Universal temperature dependence of thermal diffusion in aqueous colloidal suspensions. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 19(1):59–67, 2006.
- [106] EE Michaelides. Brownian movement and thermophoresis of nanoparticles in liquids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 81:179–187, 2015.
- [107] J Gargiulo, S Cerrota, E Cortés, IL Violi, and FD Stefani. Connecting metallic nanoparticles by optical printing. *Nano Letters*, 16(2):1224–1229, 2016.
- [108] L Lin, X Peng, M Wang, L Scarabelli, Z Mao, LM Liz-Marzán, MF Becker, and Y Zheng. Light-directed reversible assembly of plasmonic nanoparticles using plasmon-enhanced thermophoresis. *ACS Nano*, 10(10):9659–9668, 2016.
- [109] D Guo, G Xie, and J Luo. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(1):013001, 2013.
- [110] JC Giddings, PM Shinudu, and SN Semenov. Thermophoresis of metal particles in a liquid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 176(2):454–458, 1995.
- [111] F Schwaiger and W Köhler. Photothermal deformation of a transient polymer network. *Macromolecules*, 46(4):1673–1677, 2013.

- [112] F Schwaiger, W Zimmermann, and W Köhler. Transient cage formation around hot gold colloids dispersed in polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22):224905, 2011.
- [113] M Puljiz, M Orlishausen, W Köhler, and AM Menzel. Thermophoretically induced large-scale deformations around microscopic heat centers. *The Journal of Chemical Physics*, 144(18):184903, 2016.
- [114] M Orlishausen and W Köhler. Forced phase separation by laser-heated gold nanoparticles in thermoresponsive aqueous PNIPAM polymer solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(25):8217–8222, 2015.
- [115] M Orlishausen and W Köhler. Competition between phase transition and thermophoretic expansion of a transient poly (N-isopropylacrylamide) network. *The European Physical Journal E*, 39(10):98, 2016.
- [116] H Pleiner, JL Harden, M Tokuyama, and I Oppenheim. General nonlinear 2-fluid hydrodynamics of complex fluids and soft matter. In *AIP Conference Proceedings*, volume 708, pages 46–51. AIP, 2004.
- [117] JJ Jasper. The surface tension of pure liquid compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(4):841–1010, 1972.
- [118] The International Association for the Properties of Water and Steam. Revised release on surface tension of ordinary water substance. 2014.
- [119] RF Probst. *Physicochemical hydrodynamics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2005.
- [120] AA Nepomnyashchy, MG Velarde, and P Colinet. *Interfacial phenomena and convection*. CRC Press, 2001.
- [121] DB Murphy. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. John Wiley & Sons, 2002.
- [122] RE Stoiber and SA Morse. *Crystal identification with the polarizing microscope*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [123] P Štěpánek and W Brown. Multiple relaxations of concentration fluctuations in entangled polymer solutions. *Macromolecules*, 31(6):1889–1897, 1998.
- [124] DL Logan. *A first course in the finite element method*. Cengage Learning, 2011.
- [125] C Geuzaine and JF Remacle. Gmsh: A 3-d finite element mesh generator with built-in pre-and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 79(11):1309–1331, 2009.

- [126] HL de Cougny, MK Georges, and MS Shephard. *Explicit node point mesh smoothing within the octree mesh generator*. Program for Automated Modeling, Scientific Computation Research Center, Rensselaer Polytechnic Inst., 1990.
- [127] D A Field. Qualitative measures for initial meshes. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 47(4):887–906, 2000.
- [128] <https://www.csc.fi/web/elmer/elmer>.
- [129] <http://www.nic.funet.fi/index/elmer/doc/ElmerSolverManual.pdf>.
- [130] A Henderson. Paraview user guide, a parallel visualization application. *Kitware Inc.*, 2007.
- [131] S Buzzaccaro, E Secchi, and R Piazza. Ghost particle velocimetry: accurate 3d flow visualization using standard lab equipment. *Physical Review Letters*, 111(4):048101, 2013.
- [132] W Enge. *Thermodiffusion in Polymermischungen*. Cuvillier Verlag, 2004.
- [133] S Redner. *A guide to first-passage processes*. Cambridge University Press, 2001.
- [134] RD Astumian. The unreasonable effectiveness of equilibrium theory for interpreting nonequilibrium experiments. *American Journal of Physics*, 74(8):683–688, 2006.
- [135] A Königer. *Optische Untersuchung diffusiver Transportvorgänge in mehrkomponentigen Fluiden*. Dissertation, 2012.
- [136] J Pumplin. Application of Sommerfeld-Watson transformation to an electrostatics problem. *American Journal of Physics*, 37(7):737–739, 1969.
- [137] ML Glasser. The potential of a point charge between capacitor plates. *American Journal of Physics*, 38(4):415–416, 1970.
- [138] https://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc_hqs/products_and_solutions_8/optics/Suprasil_CG_synthetisches_Quarzglas_EN.pdf.
- [139] WM Kulicke and R Kniewske. The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheologica acta*, 23(1):75–83, 1984.
- [140] M Burgis, V Schaller, M Glässl, B Kaiser, W Köhler, A Krekhov, and W Zimmermann. Anomalous diffusion in viscosity landscapes. *New Journal of Physics*, 13(4):043031, 2011.
- [141] M Selmke, M Braun, and F Cichos. Nano-lens diffraction around a single heated nano particle. *Optics Express*, 20(7):8055–8070, 2012.

- [142] A Heber, M Selmke, and F Cichos. Thermal diffusivities studied by single-particle photothermal deflection microscopy. *ACS Photonics*, 4(3):681–687, 2017.
- [143] T Pollak. Längenskalenabhängigkeit der Diffusion im binären Glasbildner Polystyrol/Toluol. Diplomarbeit, 2008.
- [144] A Milewska, J Szydlowski, and LPN Rebelo. Viscosity and ultrasonic studies of poly (N-isopropylacrylamide)–water solutions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(11):1219–1233, 2003.
- [145] H Lai, Q Chen, and P Wu. The core–shell structure of PNIPAM collapsed chain conformation induces a bimodal transition on cooling. *Soft Matter*, 9(15):3985–3993, 2013.
- [146] K Namura, K Nakajima, and M Suzuki. Quasi-stokeslet induced by thermoplasmonic Marangoni effect around a water vapor microbubble. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [147] Y Lu, X Ye, J Li, C Li, and S Liu. Kinetics of laser-heating-induced phase transition of poly (N-isopropylacrylamide) chains in dilute and semidilute solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(42):12001–12006, 2011.
- [148] S Wongsuwan, D Vigolo, R Cerbino, AM Howe, A Vailati, R Piazza, and P Cicuti. Giant thermophoresis of poly (N-isopropylacrylamide) microgel particles. *Soft Matter*, 8(21):5857–5863, 2012.
- [149] R Kita, P Polyakov, and S Wiegand. Ludwig- Soret effect of poly (N-isopropylacrylamide): Temperature dependence study in monohydric alcohols. *Macromolecules*, 40(5):1638–1642, 2007.
- [150] I Aibara, S Mukai, and S Hashimoto. Plasmonic-heating-induced nanoscale phase separation of free poly (N-isopropylacrylamide) molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31):17745–17752, 2016.
- [151] M Enders, S Mukai, T Uwada, and S Hashimoto. Plasmonic nanofabrication through optical heating. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12):6723–6732, 2016.
- [152] A Königer and W Köhler. Optical funneling and trapping of gold colloids in convergent laser beams. *ACS nano*, 6(5):4400–4409, 2012.
- [153] J Hofkens, J Hotta, K Sasaki, H Masuhara, and K Iwai. Molecular assembling by the radiation pressure of a focused laser beam: Poly (N-isopropylacrylamide) in aqueous solution. *Langmuir*, 13(3):414–419, 1997.
- [154] M Ishikawa, H Misawa, N Kitamura, R Fujisawa, and H Masuhara. Infrared laser-induced photo-thermal phase transition of an aqueous poly (N-isopropylacrylamide) solution in the micrometer dimension. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(1):59–66, 1996.

- [155] ME DeRosa, RL DeRosa, LM Noni, and ES Hendrick. Phase separation of poly (N-isopropylacrylamide) solutions and gels using a near infrared fiber laser. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(4):2083–2090, 2007.
- [156] I Bischofberger and V Trappe. New aspects in the phase behaviour of poly-N-isopropyl acrylamide: systematic temperature dependent shrinking of PNiPAM assemblies well beyond the LCST. *Scientific Reports*, 5:15520, 2015.
- [157] M Orlishausen, L Butzhammer, D Schlotbohm, D Zapf, and W Köhler. Particle accumulation and depletion in a microfluidic Marangoni flow. *Soft Matter*, 2017.
- [158] L Butzhammer and W Köhler. Thermocapillary and thermosolutal Marangoni convection of ethanol and ethanol–water mixtures in a microfluidic device. *Microfluidics and Nanofluidics*, 21(10):155, 2017.
- [159] L Butzhammer. Experimentelle Untersuchung der thermokapillaren Konvektion an einer stationären Phasengrenze in Mikrofluidikkanälen. Masterarbeit, 2015.
- [160] G Segre. Radial particle displacements in Poiseuille flow of suspensions. *Nature*, 189:209–210, 1961.
- [161] D Di Carlo, D Irimia, RG Tompkins, and M Toner. Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(48):18892–18897, 2007.
- [162] D Schwabe, AI Mizev, M Udhayasankar, and S Tanaka. Formation of dynamic particle accumulation structures in oscillatory thermocapillary flow in liquid bridges. *Physics of Fluids*, 19(7):072102, 2007.
- [163] DO Pushkin, DE Melnikov, and V Shevtsova. Ordering of small particles in one-dimensional coherent structures by time-periodic flows. *Physical Review Letters*, 106(23):234501, 2011.
- [164] T Sapsis and G Haller. Clustering criterion for inertial particles in two-dimensional time-periodic and three-dimensional steady flows. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 20(1):017515, 2010.
- [165] E Hofmann and HC Kuhlmann. Particle accumulation on periodic orbits by repeated free surface collisions. *Physics of Fluids*, 23(7):072106, 2011.
- [166] <http://www.nic.funet.fi/index/elmer/doc/ElmerModelsManual.pdf>.
- [167] B González, N Calvar, E Gómez, and Á Domínguez. Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at $t=(293.15, 298.15, \text{ and } 303.15)$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(12):1578–1588, 2007.

- [168] MR Maxey and JJ Riley. Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow. *The Physics of Fluids*, 26(4):883–889, 1983.
- [169] A Babiano, JHE Cartwright, O Piro, and A Provenzale. Dynamics of a small neutrally buoyant sphere in a fluid and targeting in Hamiltonian systems. *Physical Review Letters*, 84(25):5764, 2000.
- [170] R Hoogenboom, CR Becer, C Guerrero-Sanchez, S Hoeppener, and US Schubert. Solubility and thermoresponsiveness of PMMA in alcohol-water solvent mixtures. *Australian Journal of Chemistry*, 63(8):1173–1178, 2010.

Eigene Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:

- M Orlishausen and W Köhler.
Forced phase separation by laser-heated gold nanoparticles in thermoresponsive aqueous PNIPAM polymer solutions.
The Journal of Physical Chemistry B, 119(25):8217–8222, 2015.
- M Puljiz, M Orlishausen, W Köhler, and AM Menzel.
Thermophoretically induced large-scale deformations around microscopic heat centers.
The Journal of Chemical Physics, 144(18):184903, 2016.
- M Orlishausen and W Köhler.
Competition between phase transition and thermophoretic expansion of a transient poly (N-isopropylacrylamide) network.
The European Physical Journal E, 39(10):98, 2016.
- M Orlishausen, L Butzhammer, D Schlotbohm, D Zapf and W Köhler.
Particle accumulation and depletion in a microfluidic Marangoni flow.
Soft Matter 13(39):7053-7060, 2017.

Danksagung

Ein großer Dank ergeht Professor Werner Köhler, der mir die Möglichkeit gegeben hat, im Umfeld seiner Arbeitsgruppe an meiner Promotion zu arbeiten. In den letzten vier Jahren war er immer zur Stelle, wenn er gebraucht wurde und auch darüber hinaus, sei es zwecks der wissenschaftlichen Diskussion von Ideen und Ergebnissen oder dem Zuspriechen von Mut in schwierigen Phasen dieser Arbeit. Ohne ihn hätte ich den Mut, eine Promotion anzugehen, wohlmöglich nie gefasst.

Professor Matthias Weiss danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und somit die Mitbegleitung des Promotionsverfahrens.

Am Lehrstuhl Experimentalphysik IV trugen zahlreiche hilfsbereite Kollegen zu einer kollegialen Atmosphäre bei, die dazu beigetragen hat, dass ich mich nie allein gelassen gefühlt habe. Wenngleich nicht alle hier namentlich genannt werden können, sind Einzelne natürlich besonder hervorzuheben. Im Sekretariat waren Evelyn Hülßman, Michaela Dünigfelder und Carmen Wunder stets hilfsbereit bei den kleinen Dingen des Alltags. Ob Dienstreisen, Vertragsverlängerungen oder Materialbestellungen – sie haben immer mit großer Geduld jedwede Schusseligkeit im Ausfüllen entsprechender Dokumente ertragen. Werner Reichstein und Stefan Schlicht haben es als Techniker am Lehrstuhl überhaupt erst ermöglicht, größere und kleinere Probleme im Labor unkompliziert und mit viel Ideenreichtum und Geschick zu lösen. Auch Waltraud Joy und Peter Hagen waren immer zur Stelle, wenn ihre Hilfe gebraucht wurde.

Florian Schwaiger hat mir als Betreuer während meiner Masterarbeit und später als Kollege viel beigebracht und mir die nötige Einstellung vermittelt, um eine Promotion erfolgreich durchzuführen. Matthias Gebhardt hat sich neben seiner eigenen Promotion permanent dafür eingesetzt, meinen Rechner am Leben zu halten und diverse Hackerangriffe erfolgreich abzuwehren. Diese Aufgabe wurde später von Thomas Triller übernommen, der mir darüber hinaus immer eine große Hilfe bei allen programmiertechnischen Fragestellungen war. Bastian Pur hat durch seine experimentelle Kreativität immer dabei geholfen, neue Ideen und Ansätze für scheinbar unlösbare Probleme zu finden. Daniel Schmidt betreute mich während meiner Bachelorarbeit und sorgte mit Christoph Meichner zusammen lange Jahre für eine ausgewogene Stimmung beim Mittagessen in der Mensa. Daniel Zapf, Marcel Schraml und Daniel Sommermann bereicherten das Leben in der Arbeitsgruppe und sorgten für einen angeregten Ideenaustausch.

Lisa Maria Günther war nicht nur eine besondere Kollegin sondern über viele Jahre auch eine gute Freundin, die immer auch für private Probleme ein offenes Ohr hatte. Zusammen mit ihrem Mann Robert und ihrem gemeinsamen Sohn Anton trugen sie viel dazu bei, auf der Zielgerade der Promotion immer wieder den Kopf frei zu bekommen. Julia Leifheit und Christian Reuther waren auch schon vor meiner Promotion mit ihrer Freundschaft wichtige private Säulen. Mit Daniel Kremer habe ich viele Schritte meiner akademischen

Laufbahn parallel begangen und konnte mir bei ihm immer auch mal eine gewisse Portion Frust von der Seele reden.

In der zweiten Halbzeit meiner Promotion ist mit Barbara Sochor ein Mensch zu mir gestoßen, der mich in allen Bereichen meines Lebens beflügelt hat. Ohne sie stünde ich nicht da, wo ich jetzt bin.

Zuletzt möchte ich natürlich vor allem meiner Familie danken. Ohne sie wäre mir mein Lebensweg niemals möglich gewesen. Meine Großeltern Gabriele und Ernst Engelhardt haben mir immer Kraft gegeben, nach vorne zu sehen und meine Ziele zu verfolgen. Meine Eltern Gabi und Walter Orlishausen haben mit ihrer Erziehung und den Werten, die sie mir mitgegeben haben, viel dazu beigetragen, mich zu dem Menschen zu machen, der ich jetzt bin. Ohne ihre ständige Unterstützung hätte ich diesen Weg niemals einschlagen können. Meine Geschwister Stefan und Kristina waren mir immer Halt und Inspiration. Dadurch, dass wir so viel teilen, uns aber auch einiges unterscheidet, war ich immer überzeugt, dass jeder seinen eigenen Weg einschlagen muss, ohne ihn sich von Anderen bestimmen zu lassen.

Die große Wertschätzung meiner Familie für meine Leistung hat mich immer motiviert. Besonders gefreut hat mich deshalb, dass so viele von ihnen zu meinem Promotion-skolloquium teils weite Wege auf sich genommen haben, um an diesem Tag mit mir zu feiern. Daher möchte ich sie an dieser Stelle noch alle namentlich nennen. Michaela und Rudolf Engelhardt mit ihren Kindern Carina, Christopher und meinem Patenkind Luisa. Mein eigener Patenonkel, Alexander Engelhardt, und seine Kinder Dominik und Pascal. Claudia und Bernd Orlishausen und ihre Kinder Isabell und Max. Birgit und Gerd Grieshaber und seinem Vater Werner, einem Freund der Familie. Auch danken möchte ich meinen verstorbenen Großeltern Monika und Fritz Orlishausen, die ich zwar nur als Kind kennenlernen konnte, die aber in Geschichten und Erzählungen immer Teil unserer Familie waren und sind.

Mein Dank geht natürlich auch an all diejenigen Freunde aus Studium und meiner Heimat, die ich hier nicht namentlich nennen konnte, aber immer einen besonderen Platz in meinem Leben eingenommen haben und einnehmen werden.

Euch allen möchte ich dafür danken, dass ihr mich in den vielen Jahren, die wir uns kennen, so unterstützt habt. Ihr alle habt dazu beigetragen, dass dieses Werk entstehen konnte.

Michael

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Bayreuth, den

Unterschrift